les chloronaphtalènes: un aperçu de l'hygiène du milieu

83-3467

LES CHLORONAPHTALÈNES: UN APERÇU DE L'HYGIÈNE DU MILIEU

Direction de l'hygiène du milieu
Direction générale de la protection de la santé

Publication autorisée par le
ministre de la Santé nationale et du Bien-être social

83-DHM-96

ON PEUT OBTENIR DES EXEMPLAIRES DU PRÉSENT RAPPORT EN S'ADRESSANT À LA

Direction des affaires publiques
Ministère de la Santé nationale et du Bien-être social
5e étage
Immeuble Brooke-Claxton
OTTAWA K1A 0K9

Also available in English under the title:
"Chloronaphtalenes: An Environmental-Health Perspective"

LE PRÉSENT DOCUMENT A ÉTÉ PRÉPARÉ À CONTRAT PAR

Michael Holliday and Associates, Ottawa

Michael G. Holliday
F. Rainer Engelhardt
Andrea M.K. Young

Octobre 1982

Le responsable scientifique du présent contrat était monsieur J.W.S. Jamieson du Bureau des dangers des produits chimiques de la Direction de l'hygiène du milieu. Le rapport est reproduit ici tel qu'il a été présenté par le contractant. Les conclusions et recommandations qui y sont faites sont celles du contractant mais ne sont pas nécessairement approuvées par le ministère de la Santé nationale et du Bien-être social.

REMERCIEMENTS

Nous voulons remercier monsieur J.W.S. Jamieson, le responsable scientifique du projet, de son aide et de ses conseils qui ont grandement facilité la préparation du présent rapport. Nous tenons aussi à remercier les représentants de l'industrie qui nous ont communiqué des informations sur l'utilisation commerciale, ou plutôt sur l'absence d'utilisation des chloronaphtalènes au Canada; sans leur aide, il nous aurait été impossible d'obtenir ces renseignements.

Nous sommes aussi reconnaissants envers monsieur Ramiro Trucco, chargé de la recherche bibliographique et de l'étude préliminaire des données.

RÉSUMÉ

Le présent rapport passe en revue l'information actuelle sur l'évaluation des chloronaphtalènes du point de vue de l'hygiène du milieu et s'intéresse aux questions suivantes: les propriétés chimiques et physiques des chloronaphtalènes, les méthodes utilisées pour leur analyse, leur utilisation commerciale en mettant l'accent sur la situation canadienne, leur comportement dans l'environnement et leurs effets possibles sur la santé. De plus, on trouvera un résumé des réglementations relatives aux chloronaphtalènes adoptées par certains pays.

On conclut, suite à cette rétrospective, que l'exposition de la population canadienne aux chloronaphtalènes est vraisemblablement très faible et qu'il est improbable que la présence de ces composés dans l'environnement puisse présenter un danger pour la santé. Il est cependant souligné que les données actuelles sont insuffisantes pour évaluer de façon complète le comportement de ces composés dans l'environnement. De plus, on n'a trouvé aucune donnée permettant de prévoir les effets éventuels sur la santé d'une exposition continue et à long terme à des concentrations très faibles de chloronaphtalènes.

On souligne qu'une évaluation détaillée des chloronaphtalènes du point de vue de l'hygiène du milieu nécessiterait des recherches dans plusieurs domaines. De telles recherches comprendraient le dosage des teneurs dans l'environnement, la détermination des propriétés physiques et chimiques fondamentales de même qu'une évaluation toxicologique des chloronaphtalènes.

TABLE DES MATIÈRES

		Page
RÉSUMÉ		v
SOMMAIRE		xi
Données générales sur les chloronaphtalènes		xi
Les chloronaphtalènes dans l'environnement		xiii
Effets sur la santé de l'homme		xv
CONCLUSIONS		xvii
RECOMMANDATIONS		xviii
1	INTRODUCTION	1
2	CARACTÉRISTIQUES, PROPRIÉTÉS ET ANALYSES	2
2.1	Structure et caractéristiques	2
2.1.1	Structure	2
2.1.2	Nombre de chloronaphtalènes	2
2.1.3	Composition des chloronaphtalènes commerciaux	4
2.2	Préparation et fabrication commerciale	6
2.2.1	Préparation des chloronaphtalènes	6
2.2.2	Fabrication commerciale des chloronaphtalènes	7
2.3	Propriétés physiques	8
2.3.1	Points de fusion et d'ébullition	8
2.3.1.1	Composés purs	8
2.3.1.2	Composés du commerce	8
2.3.2	Solubilité	11
2.3.3	Données spectroscopiques	11
2.3.3.1	Spectres ultraviolets	11
2.3.3.2	Spectres infrarouges	13
2.3.4	Propriétés physiques diverses	13
2.4	Analyse	15
2.4.1	Préparation des échantillons	15
2.4.1.1	Échantillons d'air	15
2.4.1.2	Échantillons d'eau	17
2.4.1.3	Échantillons de sol et de sédiments	17
2.4.1.4	Échantillons biologiques	18
2.4.2	Isolement et différenciation des chloronaphtalènes des autres polluants organochlorés	19
2.4.2.1	Purification sur colonne chromatographique	19

		Page
2.4.2.2	Perchloration	21
2.4.2.3	Déshydrochloration	21
2.4.2.4	Irradiation ultraviolette	22
2.4.3	Modes d'analyse	22
2.4.3.1	Chromatographie gaz-liquide	22
2.4.3.2	Chromatographie sur couche mince	23
2.4.3.3	Chromatographie liquide haute performance	24
2.4.3.4	Spectrométrie de masse	28
2.4.3.5	Électrochimie	28
3	UTILISATIONS PASSÉES ET ACTUELLES DES CHLORONAPHTALÈNES AU CANADA	29
3.1	Généralités	29
3.1.1	Historique	29
3.1.2	Utilisations des chloronaphtalènes	30
3.1.3	Production récente des chloronaphtalènes	35
3.2	Utilisation des chloronaphtalènes au Canada	35
4	LES CHLORONAPHTALÈNES DANS L'ENVIRONNEMENT	38
4.1	Sources	38
4.2	Teneurs dans l'environnement	39
4.2.1	Teneurs dans les environs de sources connues	39
4.2.2	Teneurs dans l'environnement général	40
4.3	Transport et devenir dans l'environnement	40
4.3.1	Transport	44
4.3.1.1	Dispersion atmosphérique	44
4.3.1.2	Transport par l'eau	44
4.3.2	Dégradation	45
4.3.2.1	Hydrolyse	45
4.3.2.2	Photolyse	45
4.3.2.3	Biodégradation	47
4.3.3	Réservoirs naturels	49
4.4	Exposition des Canadiens aux chloronaphtalènes	50
5	EFFETS SUR LA SANTÉ DE L'HOMME	51
5.1	Introduction	51
5.2	Accumulation	51
5.3	Métabolisme et excrétion	55
5.3.1	Formation de métabolites et élimination des chloronaphtalènes	55
5.3.2	Mécanismes enzymatiques	59

		Page
5.4	Effets toxiques	62
5.4.1	Pouvoir létal	62
5.4.1.1	Études chez l'homme	62
5.4.1.2	Études chez l'animal	62
5.4.2	Symptômes cliniques de l'empoisonnement systémique	63
5.4.2.1	Études chez l'homme	63
5.4.2.2	Études chez l'animal	67
5.4.3	Acné chlorique	68
5.4.3.1	Maladies professionnelles	68
5.4.3.2	Études expérimentales	71
5.4.4	Effets systémiques: intoxication hépatique	71
5.4.4.1	Expositions professionnelles	71
5.4.4.2	Études chez l'animal	73
5.4.5	Effets systémiques: autres états pathologiques	75
5.4.6	Anomalies de la reproduction	76
5.5	Résumé	77
6	RÉGLEMENTATIONS ET LIGNES DIRECTRICES	79
6.1	Seuils admissibles d'exposition de l'ACGIH	79
6.2	Législations nationales	81
6.2.1	Canada	81
6.2.2	États-Unis	81
6.2.2.1	Occupational Safety and Health Administration (OSHA)	81
6.2.2.2	Environmental Protection Agency (EPA)	82
6.2.3	Japon	83
6.2.4	Autres pays	83
RÉFÉRENCES		85
ANNEXE:	COMPAGNIES ET ORGANISATIONS APPROCHÉES	95

LISTE DES TABLEAUX

		Page
Tableau 2.1	Nombre des dérivés chlorés du naphtalène	3
Tableau 2.2	Composition déterminée expérimentalement de certains Halowaxes ®	5
Tableau 2.3	Points de fusion et d'ébullition de certains chloronaphtalènes	9
Tableau 2.4	Points de fusion et d'ébullition de certains chloronaphtalènes du commerce	10
Tableau 2.5	Spectres publiés des chloronaphtalènes	12
Tableau 2.6	Pressions de vapeur estimées (25°C) de certains chloronaphtalènes	14
Tableau 2.7	Modes de chromatographie gaz-liquide utilisés pour l'analyse des chloronaphtalènes	25
Tableau 2.8	Détection des chloronaphtalènes présents dans les Halowaxes ® par chromatographie sur couche mince en phase inverse	27
Tableau 2.9	Composition de l'Halowax ® 1031 déterminée par chromatographie liquide haute performance	27
Tableau 3.1	Chloronaphtalènes du commerce	31
Tableau 3.2	Caractéristiques des chloronaphtalènes commerciaux récemment fabriqués (vers 1977) aux États-Unis	32
Tableau 3.3	Production des chloronaphtalènes aux États-Unis	34
Tableau 3.4	Utilisations des naphtalènes chlorés aux États-Unis en 1972	34
Tableau 3.5	Quantités annuelles estimées de chloronaphtalènes utilisés au Canada	37
Tableau 4.1	Teneurs en chloronaphtalènes obtenues dans les environs des installations d'un fabricant et de deux utilisateurs de ces produits aux États-Unis	41
Tableau 4.2	Résumé des teneurs de chloronaphtalènes dans l'environnement général	42
Tableau 5.1	Distribution de la radioactivité dans les tissus de rats auxquels on avait administré du dichloronaphtalène marqué au carbone-14	53
Tableau 5.2	Effets de l'ingestion de naphtalène et de naphtalènes chlorés sur l'excrétion de métabolites urinaires chez le lapin	57
Tableau 5.3	Métabolites d'halonaphtalènes trouvés dans l'urine et la bile chez le porc	58
Tableau 5.4	Données de létalité relatives à l'exposition aux polychloronaphtalènes - Études chez l'animal	64

		Page
Tableau 5.5	Symptômes cliniques liés à une exposition professionnelle aux chloronaphtalènes	65
Tableau 5.6	Apparition d'un état pathologique systémique dans divers organes (tiré d'études sur l'exposition professionnelle)	72
Tableau 5.7	Apparition d'un état pathologique systémique du foie et d'autres organes (tiré d'études chez l'animal)	74
Tableau 6.1	Seuils admissibles d'exposition (TLV) pour les chloronaphtalènes	80

LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 2.1	Structure des chloronaphtalènes	3
Figure 2.2	Certains schémas de réaction pour la synthèse des chloronaphtalènes	7
Figure 2.3	Méthode de purification élaborée par Goerlitz et Law	20
Figure 2.4	Méthode de purification élaborée par Holden et Marsden et modifiée par Zitko	20
Figure 4.1	Mode possible de dégradation du 1-chloronaphtalène par les bactéries du sol	48
Figure 5.1	Métabolites d'excrétion (Ib, IIb, IIIb et IIIc) et oxydes d'arène intermédiaires (IV et V) de trois dichloronaphtalènes	58
Figure 5.2	Schéma du métabolisme du 1-chloro-4-(^{2}H) naphtalène et du 1,4-dichloronaphtalène chez le porc	59
Figure 5.3	Effets de diverses doses de naphtalènes à degré de chloration élevé sur l'activité d'enzymes catalysant l'hydroxylation ou la glucuronification de médicaments dans le foie du rat	61

SOMMAIRE

Les chloronaphtalènes, dont l'utilisation commerciale date du début du siècle, ont provoqué des maladies professionnelles et, parfois, la mort chez des travailleurs exposés à leurs vapeurs. Plusieurs pays ont donc fixé des limites pour l'exposition professionnelle à ces composés.

Les chloronaphtalènes ont, par le passé, été utilisés dans divers produits commerciaux, surtout comme diélectriques et agents d'imprégnation et de revêtement de produits en papier ou en fibres textiles. Leur utilisation commerciale actuelle est presque nulle. Ils ne sont plus du tout utilisés au Canada. Comme les biphényles polychlorés avec lesquels ils présentent une certaine similitude, les chloronaphtalènes peuvent persister dans l'environnement et s'introduire dans la chaîne alimentaire. De fait, ils ont été décelés dans des échantillons environnementaux et des tissus humains. On a craint que certains chloronaphtalènes puissent présenter un danger pour la santé de la population et au moins deux pays, les États-Unis et le Japon, ont adopté une législation visant à prévenir le rejet de ces composés dans l'environnement.

Données générales sur les chloronaphtalènes

Il existe 75 naphtalènes chlorés dont environ 55 ont fait l'objet d'une synthèse et d'une caractérisation. Les produits du commerce étaient des mélanges de chloronaphtalènes de composition variable généralement mal définie.

Synthèse et fabrication

À l'exception du 1-chloronaphtalène et de l'octachloronaphtalène qui peuvent être préparés par chloration directe du naphtalène, les chloronaphtalènes doivent être préparés par voies indirectes. Leur synthèse comporte essentiellement le déplacement par le chlore de certains groupes de substitution chez des naphtalènes de départ substitués. On a utilisé des chlorures de chloronaphtalènes-sulfonyle, des acides chloronaphtalènes-sulfoniques, des chlorures de naphthoyle et des naphtols, comme naphtalènes substitués, et du pentachlorure de phosphore, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de cuivre(II), comme agents de chloration.

Quant aux chloronaphtalènes du commerce, ils étaient généralement fabriqués en faisant réagir du chlore gazeux avec du naphtalène fondu en présence de chlorure de fer(III) ou d'antimoine(V). On mettait fin à l'addition de chlore quand le mélange avait atteint le degré de chloration désiré.

Propriétés

Les chloronaphtalènes sont des solides d'apparence cireuse, insolubles dans l'eau, présentant une stabilité chimique et thermique élevée. Leurs propriétés physiques sont fonction de leur degré de chloration; les points d'ébullition et de fusion augmentent généralement avec la teneur en chlore, tandis que c'est l'inverse pour la pression de vapeur et la solubilité dans l'eau.

Les points de fusion varient d'environ -3°C pour le 1-chloronaphtalène à plus de 200°C pour certains tétrachloronaphtalènes. Les points d'ébullition sont élevés et probablement supérieurs à la température de décomposition chez les naphtalènes les plus chlorés. Les produits du commerce, qui étaient des mélanges de chloronaphtalènes, présentent des points de fusion et d'ébullition mal définis.

La solubilité des chloronaphtalènes est bonne dans les solvants chlorés et aromatiques ainsi que dans les naphtes de pétrole, mais faible dans les éthers et les huiles minérables. Ils sont, à toutes fins utiles, insolubles dans les alcools et l'eau; la solubilité dans l'eau de la majorité d'entre eux est de l'ordre de quelques parties par milliard. Leur volatilité est aussi très faible, on a calculé des pressions de vapeur à la température ambiante de quelques dixièmes de pascal ou moins.

Les chloronaphtalènes, comme les hydrocarbures aromatiques en général, présentent trois bandes d'absorption du spectre ultraviolet dans la région supérieure à 200 nm causées par des transitions électroniques π-π^*. Le maximum d'absorption est noté dans la bande de 220 à 250 nm et il y a une absorption légère, mais significative, au niveau de 300 nm. Les chloronaphtalènes présentent aussi un spectre infrarouge complexe dans la région allant de 1650 à 660 cm^{-1}, plusieurs bandes importantes indiquant des vibrations de déformation hors du plan d'atomes d'hydrogène liés au noyau naphtalène.

Analyse

L'analyse des chloronaphtalènes a été effectuée à l'aide de méthodes semblables à celles utilisées pour les biphényles polychlorés et les pesticides organochlorés. La chromatographie gaz-liquide a été la technique la plus largement utilisée, bien que la chromatographie liquide haute performance et la chromatographie sur couche mince aient aussi été très utilisées. La spectrométrie de masse et la voltamétrie ont été d'un usage moins courant.

Les chloronaphtalènes peuvent être extraits des échantillons environnementaux (eau, sols, tissus) à l'aide de divers solvants organiques, le toluène, l'hexane et l'éther étant les plus couramment utilisés. Les chloronaphtalènes présents dans l'air doivent tout d'abord être recueillis par pompage de l'air à travers un filtre approprié. La mousse de polyuréthane est le produit le plus largement utilisé à cette fin, mais la résine Amberlite® XAD-2 et le charbon

actif ont aussi été employés. Les composés ainsi recueillis subissent ensuite une extraction par des solvants organiques.

Comme un grand nombre de composés organochlorés (dont, entre autres, des biphényles polychlorés et des pesticides organochlorés) peuvent être présents dans les échantillons environnementaux, il a fallu recourir à des méthodes de purification et à des techniques de différenciation pour isoler les chloronaphtalènes. On fait souvent appel à la chromatographie sur colonne pour séparer les chloronaphtalènes (ainsi que les biphényles polychlorés) des pesticides organochlorés. D'une façon générale, on utilise un gel de silice ou de l'alumine comme phase stationnaire et de l'hexane comme éluant. Les composés du mélange de chloronaphtalènes et de biphényles polychlorés obtenus sont parfois transformés en un dérivé unique pour chaque classe de composés afin de simplifier l'analyse des composantes du mélange. On peut aussi effectuer une chloration exhaustive du mélange de façon à n'obtenir que de l'octachloronaphtalène et du décachlorobiphényle. Une autre solution consiste à effectuer une déshydrochloration de façon à obtenir les hydrocarbures de départ: le naphtalène et le biphényle. Chacune de ces méthodes permet d'identifier et de doser facilement les chloronaphtalènes en présence de biphényles polychlorés. Cependant, ces techniques de différenciation permettent seulement de doser les chloronaphtalènes totaux présents dans l'échantillon, et les composés individuels ne sont pas identifiés.

Les chloronaphtalènes dans l'environnement

On a effectué très peu de travaux systématiques sur le rejet, le transport et le devenir des chloronaphtalènes dans l'environnement. Les renseignements dont nous disposons sont fort incomplets. Des chloronaphtalènes ont été décelés dans des échantillons de biote, de sols et de sédiments, ainsi que dans l'air prélevés autour des installations de fabrication de ces produits, dans plusieurs parties du monde. Les chloronaphtalènes étaient généralement associés, bien que présents en concentrations beaucoup moindres, aux biphényles polychlorés.

Sources environnementales

Les chloronaphtalènes n'étant plus utilisés au Canada, ceux que l'on pourrait trouver dans l'environnement canadien auraient pour origine l'utilisation antérieure de ces composés ou des produits et procédés indirectement liés à une telle utilisation.

La principale utilisation des chloronaphtalènes au cours des années 70 a été la fabrication de diélectriques pour les petits condensateurs, surtout ceux utilisés dans les systèmes d'allumage des moteurs automobiles. Ces condensateurs sont généralement changés chaque fois que l'on fait la mise au point du moteur de sorte que des décharges de déchets solides pourraient former un réservoir mineur de ces produits. Les effluents des ateliers de teinture de tissus

(colorants à base de chloronaphtalènes) et d'électroplacage (composés de bouchage) ont pu contenir des chloronaphtalènes. Par conséquent, il se peut fort bien que ces composés aient été introduits dans les boues résiduaires du traitement des eaux usées. On a aussi émis l'hypothèse que la chloration du naphtalène (un polluant bien connu de l'eau) durant le traitement de l'eau représente une source permanente de pollution de l'environnement par les chloronaphtalènes. De plus, on a trouvé que ces produits étaient des contaminants mineurs des biphényles polychlorés du commerce et qu'ils pouvaient donc être une source actuelle de pollution de l'environnement étant donné la très grande distribution des biphényles dans l'environnement et le fait que ces derniers sont encore utilisés, même si leur emploi est restreint.

Transport et devenir dans l'environnement

Les chloronaphtalènes sont transportés au sein des systèmes atmosphériques et aquatiques et il y a transfert entre ces systèmes. La faible volatilité des chloronaphtalènes porte à croire que la dispersion atmosphérique est, au niveau de la planète, un phénomène strictement local. Le transport de ces produits en solution dans l'eau devrait aussi être peu important étant donné la faible solubilité des chloronaphtalènes dans l'eau. On a cependant émis l'hypothèse que les chloronaphtalènes pouvaient être adsorbés facilement sur les particules organiques présentes dans les eaux naturelles et que cette adsorption pouvait constituer un mécanisme de transport important. L'absence de données interdit de tirer des conclusions quant au transfert des chloronaphtalènes entre l'eau et l'atmosphère. L'analogie avec d'autres polluants de faible volatilité insolubles dans l'eau porte cependant à croire qu'un tel transfert puisse exister.

Dégradation dans l'environnement

À cause de leur stabilité physique et chimique, les chloronaphtalènes ne devraient pas se dégrader rapidement dans l'environnement. Toutefois, des études de laboratoire sur les réactions photochimiques des chloronaphtalènes laissent entendre que la photolyse puisse être un mode de dégradation mineur. On a montré l'existence d'une dégradation biologique des monochloronaphtalènes dans certaines conditions, mais les chloronaphtalènes, comme les autres polluants organochlorés, devraient habituellement résister à une telle dégradation en milieu naturel.

Réservoirs environnementaux

Il a été prévu, sur la base de calculs théoriques, que les coefficients de partage octanol/eau des chloronaphtalènes variaient de 10^4 pour les monochloronaphtalènes à 10^9 pour l'octachloronaphtalène. Ces valeurs indiquent que les composés ont une capacité moyenne de se concentrer dans les sols et les sédiments de même que dans le biote. Même si quelques dosages des chloronaphtalènes dans l'environnement montrent effectivement que ces produits ont apparemment tendance à se concentrer dans les sédiments et le biote, aucune étude n'est venue identifier et quantifier de façon certaine les effets de cette concentration.

Effets sur la santé de l'homme

L'intoxication par les chloronaphtalènes a commencé à susciter des inquiétudes suite à l'apparition, chez des travailleurs, d'une maladie de la peau (acné chlorique) et de troubles systémiques que l'on a attribués au contact avec des chloronaphtalènes, ou à leur inhalation, lors de divers processus de fabrication. Le contact cutané prolongé avec des naphtalènes chlorés, plus ou moins lié à de mauvaises pratiques hygiéniques, se traduisait souvent par l'apparition d'une acné chlorique. Cette maladie de la peau se caractérise par la formation de comédons dans les acini des glandes pilosébacées de la peau qui dégénèrent en réactions inflammatoires et aboutissent à la destruction des glandes.

On a montré que les réactions systémiques affectaient une grande variété de tissus et d'organes et qu'elles pouvaient être fortement débilitantes et causer des lésions progressives au rein et au foie. Une corrélation a été établie entre des décès et l'inhalation de vapeurs de chloronaphtalènes; on a constaté des lésions importantes de certains tissus et organes, surtout une atrophie jaune du foie caractérisée, du point de vue clinique, par de l'ictère. De nombreuses histoires de cas indiquent que les lésions importantes du foie et le décès constituent des réactions tardives apparaissant plusieurs semaines ou plusieurs mois après la fin de l'exposition. Ce phénomène peut être attribué au passage continu, dans la circulation, de chloronaphtalènes emmagasinés dans les tissus adipeux. Le temps nécessaire pour se remettre d'une intoxication aux chloronaphtalènes, qu'il s'agisse d'une acné chlorique ou d'effets systémiques, varie de plusieurs mois à plus d'un an.

Les niveaux d'exposition professionnelle provoquant des réactions toxiques chez l'homme n'ont pas été déterminés. On a tenté, à l'aide d'études de toxicité portant sur des animaux de laboratoire et d'évaluations comparatives de l'exposition chez des animaux domestiques, d'élaborer un modèle des réactions toxiques chez l'homme et de déterminer des relations dose-réaction. Le rat de laboratoire s'est révélé relativement résistant à l'exposition aux chloronaphtalènes, survivant à des expositions alimentaires de 15 mg/jour par animal et à des niveaux d'inhalation de 10 mg/m^3 d'air pendant plusieurs mois sans montrer de signes apparents d'intoxication. Le bétail se trouve à l'autre extrême de la gamme de sensibilité; les animaux souffrent d'hyperkératose bovine à de très faibles expositions et une seule administration de 1,0 g du produit est mortelle chez le veau. Dans l'ensemble, la sensibilité et les réactions à l'égard des chloronaphtalènes varient grandement d'une espèce à l'autre. Le lapin s'est révélé l'animal qui se prête le mieux à l'induction de l'acné chlorique. L'ensemble des réactions notées chez l'homme n'a cependant pu être obtenu chez une seule espèce.

Les chloronaphtalènes peuvent être absorbés au niveau de la peau, des poumons et de l'intestin et tendent à s'accumuler dans les dépôts lipidiques. Il y a accumulation dans les acini

pilosébacés et les tissus adipeux et, dans une moindre mesure, dans le cerveau, les reins et d'autres tissus. L'excrétion se fait par l'urine et la bile, surtout par l'excrétion urinaire de métabolites conjugués. On a montré que les oxygénases microsomiques du foie pouvaient être induites par des naphtalènes chlorés, mais l'on n'a pas encore trouvé la relation entre ces réactions et la détoxication des chloronaphtalènes ou, peut-être, une potentialisation de la toxicité de ces produits.

Les données obtenues chez l'animal, malgré leur caractère disparate, et l'étude des cas d'exposition professionnelle permettent de dire que la toxicité des mono - et dichloronaphtalènes est faible ou pratiquement nulle. Cette conclusion semble aussi s'appliquer à l'octachloronaphtalène. Ce sont les tétra-, penta- et hexachloronaphtalènes qui contribuent le plus à la toxicité des chloronaphtalènes. Il existe une relation dose-réaction, mais celle-ci est impossible à quantifier chez l'homme. Chez ce dernier, les effets toxiques de chloronaphtalènes ont tendance à être graduels et, aux doses élevées, à se généraliser pour toucher plusieurs organes et appareils. Aucune corrélation entre la toxicité et le sexe ou l'âge n'a été démontrée chez la population ayant subi une exposition professionnelle.

CONCLUSIONS

Il est presque certain que le niveau d'exposition de la population canadienne aux chloronaphtalènes est extrêmement faible; ces composés ne sont plus utilisés depuis un certain nombre d'années, leur transport dans l'environnement est limité et ils peuvent être dégradés, bien que lentement, dans le milieu naturel par action photolytique et biologique. Ces facteurs, auxquels viennent s'ajouter les données relatives à la toxicité présentées dans la documentation médicale, portent à croire qu'il est peu probable que les chloronaphtalènes puissent présenter un risque pour la santé de la population canadienne.

Il convient cependant de souligner que les résultats de la surveillance de l'environnement indiquent la présence de chloronaphtalènes dans certains organismes, donc la possibilité que ces composés aient pénétré dans la chaîne alimentaire de l'homme. Les coefficients calculés de partage octanol/eau donnent à entendre que ces composés pourraient être accumulés biologiquement. Nous ne disposons d'aucune étude à partir de laquelle il serait possible de prévoir les effets éventuels sur la santé d'une exposition continue et à long terme à des concentrations très faibles de chloronaphtalènes.

RECOMMANDATIONS

Les données dont nous disposons sont loin d'être suffisantes pour permettre une évaluation complète des dangers pour la santé que présentent les chloronaphtalènes présents dans l'environnement. Une telle évaluation nécessiterait des recherches dans les domaines suivants:

1. Il faudrait effectuer une surveillance détaillée des chloronaphtalènes présents dans l'environnement canadien en mettant l'accent sur le dosage de ces derniers dans les eaux de boisson et dans la nourriture. Les techniques d'analyse nécessaires à une telle étude sont bien au point.

2. Si l'on constate qu'il y a beaucoup de chloronaphtalènes dans l'environnement, il faudra obtenir plus de renseignements sur leurs propriétés fondamentales. La détermination des solubilités dans l'eau, des pressions de vapeur et des coefficients de partage octanol/eau, dans diverses conditions physiques, fournirait des renseignements utiles pour déterminer comment ces composés sont transportés dans l'environnement et s'ils ont tendance à se concentrer dans la chaîne alimentaire. La détermination des vitesses d'hydrolyse, de photolyse et de dégradation biologique dans des conditions naturelles permettrait d'obtenir des renseignements sur la persistance et le bilan massique de ces composés dans l'environnement.

3. Nous avons besoin d'une évaluation toxicologique de l'exposition chronique à de faibles concentrations de chloronaphtalènes. Une telle étude s'avère cependant difficile, car nous ne connaissons aucune espèce animale capable de reproduire fidèlement la situation de l'homme.

Étant donné que l'utilisation commerciale des chloronaphtalènes semble avoir cessé au Canada, un tel effort de recherche, même s'il est important pour accroître nos connaissances sur les effets de ces composés du point de vue de l'hygiène du milieu, peut être considéré comme dénué d'intérêt pratique.

1. INTRODUCTION

Les premiers chloronaphtalènes, non raffinés, présentaient la consistance de l'huile d'olive figée. Cette description culinaire est celle d'Auguste Laurent qui les a découverts en 1833[1]. Celui-ci a réussi à isoler deux composés après avoir fait réagir du chlore gazeux et du naphtalène; il a obtenu une substance huileuse d'un jaune clair et un solide blanc granulaire. Il s'agissait probablement d'échantillons impurs des deux monochloronaphtalènes, le 1-chloronaphtalène et le 2-chloronaphtalène, les premiers d'une série de 75 composés formant le groupe de substances connues sous les noms de naphtalènes chlorés, de polychloronaphtalènes, de naphtalènes polychlorés ou, tout simplement, de chloronaphtalènes. Nous utilisons dans le présent rapport le terme "chloronaphtalènes" pour désigner l'ensemble du groupe, sauf dans les cas où il pourrait y avoir ambiguïté.

La stabilité thermique et chimique de ces composés, de même que leur insolubilité dans l'eau, ont favorisé leur utilisation dans divers produits, surtout comme diélectriques et produits pour l'imprégnation et le revêtement de papiers et de textiles. Aujourd'hui, les chloronaphtalènes ne sont plus guère utilisés commercialement, mais on a décelé leur présence dans l'environnement et les tissus humains; comme les biphényles polychlorés avec lesquels ils présentent certaines similitudes, les chloronaphtalènes pourraient bien persister dans l'environnement et être concentrés dans la chaîne alimentaire. Ces constatations, auxquelles s'ajoute la toxicité démontrée de certains chloronaphtalènes, ont fait craindre que ces derniers puissent présenter un danger pour la santé, lié à l'environnement.

Les informations dont nous disposons étant limitées dans plusieurs domaines, il est impossible d'évaluer de façon rigoureuse les dangers pour la santé que représentent les chloronaphtalènes présents dans l'environnement. Le présent rapport passe donc en revue les informations connues en mettant l'accent, chaque fois que cela est possible, sur la situation canadienne. Le présent rapport a pour but de fournir à la Direction de l'hygiène du milieu de Santé et Bien-être social Canada un recueil d'information relatif à ces composés. Nous espérons que les données ainsi recueillies permettront de décider s'il est nécessaire d'entreprendre d'autres recherches pour mieux comprendre les effets possibles des chloronaphtalènes sur la santé des Canadiens.

2. CARACTÉRISTIQUES, PROPRIÉTÉS ET ANALYSES

Il existe 75 naphtalènes chlorés présentant chacun des propriétés différentes et ayant potentiellement des effets toxiques différents. Les produits commerciaux étaient constitués de mélanges de chloronaphtalènes de composition variable et généralement mal définie. De façon idéale, l'évaluation des effets sur la santé de ces produits commerciaux devrait comporter l'identification de tous les chloronaphtalènes présents dans le produit et la détermination des propriétés (physiques, chimiques, toxicologiques) de chacun des constituants. Nous ne disposons généralement pas de ces informations, et les renseignements que nous possédons sont, au mieux, incomplets. Dans le présent chapitre, nous passons en revue les publications qui traitent de la structure, des caractéristiques physiques et chimiques, et des méthodes d'analyse de ces composés.

2.1 Structure et caractéristiques

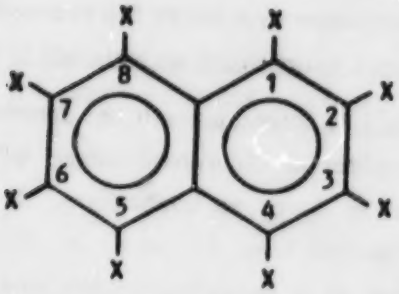
2.1.1 Structure

Les chloronaphtalènes sont des naphtalènes dont tous ou certains des huit atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de chlore (Figure 2.1). Les molécules présentent une configuration essentiellement plane; il est cependant possible que certains atomes de chlore soient légèrement déportés du plan du noyau naphtalène par empêchement stérique dû aux atomes d'hydrogène (ou de chlore) adjacents[2]. Les électrons-π sont, dans une large mesure, délocalisés, ce qui donne un caractère aromatique aux molécules. Cette délocalisation est indiquée dans les formules de structures par un cercle à l'intérieur de chaque anneau benzène accolé. La délocalisation des électrons-π du noyau naphtalène est moindre que dans le cas du benzène et certaines des liaisons carbone-carbone pourraient présenter un certain caractère oléfinique[4]. Ce léger écart d'équivalence avec la liaison carbone-carbone type est indiqué par le fait que les liaisons carbone-carbone du noyau naphtalène ne sont pas toutes de la même longueur (voir Figure 2.1). Les longueurs des liaisons carbone-carbone dans les chloronaphtalènes sont essentiellement les mêmes que celles notées dans le naphtalène[2].

2.1.2 Nombre de chloronaphtalènes

Dans leur étude détaillée des chloronaphtalènes[3], Brinkman et Reymer signalaient "qu'il existe, théoriquement 75 PCN (chloronaphtalènes) différents... Il est cependant peu probable, étant donné les limitations des mécanismes réactionnels et d'ordre statistique, que les procédés de chloration technique permettent la formation

Figure 2.1 - Structure des chloronaphtalènes



$C_{10}H_{(8-y)}Cl_y$
X = H ou Cl

Longueurs approximatives des liaisons[2]:
(basées sur le 1,3-dichloronaphtalène)

1-2, 3-4, 5-6, 7-8	= 0,136 nm
1-9, 4-10, 5-10, 8-9	= 0,142 nm
2-3, 7-6	= 0,142 nm
9-10	= 0,141 nm
C-Cl	= 0,176 nm

Tableau 2.1 - Nombre des dérivés chlorés du naphtalène*

Degré de substitution par Cl	Nombre d'atomes de Cl dans un anneau	Nombre d'atomes de Cl dans l'autre anneau	Nombre de chloronaphtalènes possibles
mono-	0	1	2
di-	0	2	4
	1	1	6
tri-	0	3	2
	1	2	12
tetra-	0	4	1
	1	3	8
	2	2	13
penta-	1	4	2
	2	3	12
hexa-	2	4	4
	3	3	6
hepta-	3	4	2
octa-	4	4	1
Total			75

*Tiré de Brinkman et Reymer[3]

de tous ces composés. Plus important encore, il est physiquement si difficile d'isoler les isomères à partir des mélanges produits par chloration du naphtalène qu'il faut utiliser des voies indirectes pour isoler tous les PCN à l'exception du 1-monochloro- et de l'octachloronaphtalène. Jusqu'à maintenant, on a signalé la synthèse de 55 PCN".

On trouvera au Tableau 2.1, obtenu à partir des données fournies par Brinkman et Reymer[3], le nombre d'isomères de chloronaphtalènes qu'il est possible d'obtenir pour divers degrés de chloration du noyau naphtalène. Il en existe deux pour le monochloro- et l'heptachloronaphtalène, 10 pour le dichloro- et l'hexachloronaphtalène, 14 pour le trichloro- et le pentachloronaphtalène, 22 pour le tétrachloronaphtalène et, bien sûr, un seul pour l'octachloronaphtalène.

La diversité des naphtalènes chlorés pose un problème analytique très important si l'on désire caractériser de manière complète les chloronaphtalènes présents dans des échantillons environnementaux. L'évaluation toxicologique de ces composés s'avère encore plus difficile. Même si apparemment on aurait observé une variation de la toxicité en fonction du degré de chloration (voir le Chapitre 5), il n'existe aucune évaluation détaillée des relations entre la structure et la toxicité des chloronaphtalènes.

2.1.3 Composition des chloronaphtalènes commerciaux

Des chloronophtalènes ont été produits et vendus aux États-Unis sous forme de produits bruts ou raffinés. Les produits bruts, faible fraction des produits vendus, présentaient essentiellement les mêmes propriétés physiques que les produits raffinés, sans toutefois être soumis à des limites aussi étroites que ces derniers; ils convenaient à un grand nombre d'utilisations où leur couleur foncée était jugée acceptable. Les produits commerciaux ont pu contenir des impuretés provenant de la chloration d'impuretés déjà présentes dans le naphtalène obtenu à partir de goudrons de houille ou de pétrole. Parmi ces impuretés peuvent figurer des biphényles, des fluorènes, des pyrènes, des anthracènes et des dibenzofuranes[5].

Les résultats d'analyses chromatographiques en phase gazeuse de certaines Halowaxes® sont présentés au Tableau 2.2. De toute évidence, ces produits commerciaux étaient des mélanges passablement complexes, surtout si l'on pense que plusieurs isomères peuvent exister pour chaque degré de chloration. Les résultats de ces analyses correspondent, dans une large mesure, aux compositions signalées par les fabricants (Tableau 3.2).

Tableau 2.2 - Composition déterminée expérimentalement de certains Halowaxes®

Constituants	Halowax®					
	1000	1001	1013	1014	1051	1099
	%	%	%	%	%	%
naphtalène	4,4					
mono-	72,1					
di-	19,1	6,1				6,7
tri-	0,3	54,4		3,3	6,0	45,3
tétra-	1,2	30,89	46,0	16,0	12,8	27,4
penta-	1,8	5,1	47,8	33,0	11,2	16,1
hexa-			1,0	13,8		
octa-					50,3	
naphtalènes non identifiés	1,0	3,3	11,2	24,0	16,6	4,4
constituants non naphtalènes non identifiés				9,0	4,6	
Total*	99,9	100,0	106,0	99,1	101,5	99,9

Ces compositions approximatives en pourcentage ont été obtenues à partir de la surface des pics des chromatogrammes en phase gazeuse présentés par McKinney et coll.(6). Le nombre d'atomes de chlore a été déterminé par les auteurs à partir de spectrogrammes de masse obtenus des éluats de chromatographie.

*Le fait que la somme des surfaces sous les pics ne donne pas toujours 100 pour cent s'explique probablement par une réponse variable du détecteur pour chacun des chloronaphtalènes et, peut-être, par une résolution incomplète des pics dans certains chromatogrammes.

2.2 Préparation et fabrication commerciale

La fabrication commerciale des chloronaphtalènes présente surtout un intérêt historique, mais la synthèse de chloronaphtalènes particuliers est importante pour les analystes, car il faut disposer de composés étalons pour l'identification des chloronaphtalènes décelés dans l'environnement.

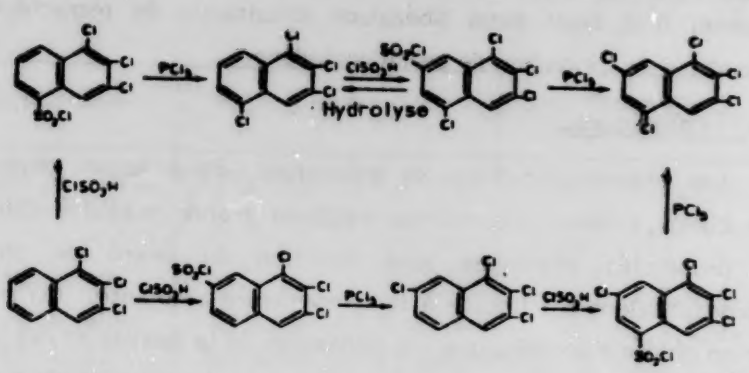
2.2.1 Préparation des chloronaphtalènes

À l'exception du 1-chloronaphtalène et de l'octachloronaphtalène, qui peuvent être obtenus par chloration directe du naphtalène, les chloronaphtalènes doivent être préparés par voies indirectes. Ces synthèses, qui comportent le déplacement par le chlore de certains groupes de substitution chez des naphtalènes substitués choisis, peuvent être effectuées de plusieurs façons. On trouve les détails suivants dans le Rodd's Chemistry of Carbon Compounds[7]: le groupement hydroxyle des naphtols peut être remplacé par le chlore lors d'une réaction avec le pentachlorure de phosphore; des dinitronaphtalènes peuvent être irradiés dans l'acide acétique en présence de chlorure d'hydrogène afin d'obtenir les dichloronaphtalènes correspondants; les chlorures de naphtoyle peuvent être convertis, avec des rendements excellents, en leurs chloronaphtalènes correspondants par le chloro-tris(triphényl-phosphine)-rhodium; et les acides naphtalène-sulfoniques et leurs sels permettent d'obtenir les chloronaphtalènes correspondants par fusion en présence de chlorure de cuivre (II).

Le résumé le plus utile des méthodes de synthèse est celui que Brinkman et Reymer[3] ont préparé au cours de leur étude des naphtalènes chlorés. Les descriptions suivantes concernant les méthodes de synthèse ont été tirées de cette publication.

Une grande partie des travaux de synthèse portant sur les chloronaphtalènes ont pour origine les recherches effectuées, pendant une période de près de 60 ans, par Wynne et ses collaborateurs[8]. Leurs synthèses consistaient à chauffer, à environ 200°C, un chlorure de chloronaphtalène-sulfonyle (ou acide sulfonique) en présence de pentachlorure de phosphore pendant plusieurs heures. Le chlorure de sulfonyle nécessaire pourrait être obtenu en chauffant un chloronaphtalène de degré de substitution inférieur en présence d'acide chlorosulfonique. S'il était nécessaire d'utiliser de l'acide sulfonique plutôt que du chlorure de sulfonyle, celui-ci pouvait être obtenu en traitant le naphtalène chloré par l'oléum. Une autre voie consistait à hydrolyser un chlorure de naphtalène-sulfonyle par l'acide chlorhydrique, mais dans ce cas, aucun autre atome de chlore n'était ajouté au noyau naphtalène. Les schémas de réaction présentés à la Figure 2.2 donnent une idée générale de ces voies de synthèse.

Figure 2.2 - Certains schémas de réaction pour la synthèse des chloronaphtalènes*



*Élaboré par Brinkman et Reymer[3]; il s'agit de la simplification d'une illustration des schémas de réaction présentés initialement par Turner et Wynne[8].

Parmi les autres modes de synthèse résumés par Brinkman et Reymer[3], on trouve: le traitement de la chlorotétraline par l'éthoxyde de sodium en ébullition; le traitement du polynitro- ou du chloronitronaphtalène par le pentachlorure de phosphore ou l'acide chlorhydrique concentré; le traitement du chloronaphtoquinone par le pentachlorure de phosphore et la décarboxylation d'un acide tétracarboxylique de polychloronaphtalène par le carbonate de cuivre en présence de quinoline.

L'octachloronaphtalène est préparé par chloration exhaustive de naphtalène par le chlore et le pentachlorure de phosphore ou par le chlore en présence de fer et d'iode à une température de 100 à 150°C. Le traitement de l'octachloronaphtalène par l'hydrure de lithium et d'aluminium donne le 1H-hepta-chloronaphtalène.

2.2.2 Fabrication commerciale des chloronaphtalènes[3]

Les chloronaphtalènes du commerce étaient généralement produits par chloration du naphtalène par le chlore gazeux en présence d'environ 0,5 pour cent (en poids) de chlorure de fer (III) ou d'antimoine (V). On débutait la chloration à 80°C, la température étant lentement augmentée à mesure que la réaction se déroulait. Une fois le point d'écoulement désiré atteint, le produit chloré était neutralisé en le mélangeant, encore à l'état liquide, avec un alcalin en solution aqueuse. Le mélange de chloronaphtalène brut était ensuite lavé à l'eau avant d'être séché sous vide. On note, avec ce type de procédé, une tendance croissante à la formation simultanée de produits de substitution et d'addition du chlore. Ainsi, si la chloration était poursuivie au-delà de l'étape de formation de l'octachloronaphtalène, à des températures supérieures à 200°C en présence de chlorure de fer (III), il y avait addition de quatre

atomes de chlore supplémentaires et formation de tétrachlorure d'octachloronaphtalène; il y avait aussi libération simultanée de tétrachlorure de carbone se traduisant par la formation de perchloroindane.

2.3 Propriétés physiques

Les chloronaphtalènes se présentent, d'une façon générale, sous forme de solides cireux, insolubles dans l'eau et d'une grande stabilité chimique et thermique. Leurs propriétés physiques sont fonction du degré de chloration. Seul le 1-chloronaphtalène est liquide à la température ambiante. On note, à mesure que la teneur en chlore s'accroît, une augmentation de la densité et des points d'ébullition, de fusion et d'inflammation spontanée, tandis que la pression de vapeur et la solubilité dans l'eau diminuent[5].

2.3.1 Points de fusion et d'ébullition

2.3.1.1 Composés purs

Depuis qu'Armstrong et Wynne, ont entrepris l'étude systématique des chloronaphtalènes au cours des années 1880[9], le nombre de communications comportant des informations sur les points de fusion et d'ébullition des chloronaphtalènes se compte par dizaines, voire par centaines. On ne précise pas, dans un bon nombre de communications, le degré de pureté des composés utilisés, de sorte qu'il n'est pas facile de compiler des tableaux des points de fusion et d'ébullition. Plusieurs tableaux de ce genre, plus ou moins complets, ont été publiés dans le cadre d'études récentes des naphtalènes chlorés[3, 7, 10, 11]. Les données présentées au Tableau 2.3 sont tirées de la plus complète de ces études rétrospectives, c'est-à-dire celle de Brinkman et Reymer[3]. Les points de fusion varient d'environ -3°C pour le 1-chloronaphtalène à plus de 200°C pour certains tétrachloronaphtalènes. Les points d'ébullition sont élevés et, pour la plupart des naphtalènes fortement chlorés, ils sont probablement supérieurs aux températures de décomposition.

2.3.1.2 Composés du commerce

Les chloronaphtalènes commerciaux sont des mélanges et présentent donc des points de fusion et d'ébullition mal définis. Certaines de ces valeurs sont présentées sous une forme résumée au Tableau 2.4. Les points de fusion ne sont pas les vrais points de fusion, mais plutôt les températures auxquelles les substances commencent à ramollir. Les produits commerciaux entrent en ébullition dans une gamme de températures qui reflète les points d'ébullition des chloronaphtalènes individuels présents dans le mélange.

Tableau 2.3 - Points de fusion et d'ébullition de certains chloronaphtalènes[3]

Chloro-naphthalènes	P.F. (°C)*	P.E. (°C)	Chloro-naphtalènes	P.F. (°C)*
1-	-4 à -2,3	259,3 (@ 101,3 kPa)	1,2,3,4-	196 à 198
2-	58 à 60	256	1,2,3,5-	141
			1,2,3,7-	115
1,2-	34 à 37	295 à 298	1,2,4,6-	111
1,3-	61,5 à 62	291 (@ 103,3 kPa)	1,2,4,7-	140 à 144
1,4-	68 à 72	286 à 287 (@ 98,6 kPa)	1,2,5,6-	164
1,5-	106,5 à 107	Sublimation	1,2,5,7-	114
1,6-	48,5 à 49	Sublimation	1,2,6,8-	125 à 127
1,7-	61,5 à 64	285 à 286	1,3,5,7-	178 à 181
1,8-	88 à 89,5	Décomposition	1,3,5,8-	131
2,3-	119,5 à 120,5		1,3,6,7-	119 à 120
2,6-	135 à 141	285	1,4,5,8-	183
2,7-	114 à 116		1,4,6,7-	139
			2,3,6,7-	135
1,2,3-	81 à 84		1,2,8,x-	135
1,2,4-	92		1,4,5,x-	
1,2,5-	74 à 79		(x = 3?)	144
1,2,6-	90 à 92,5		2,3,6,x-	218
1,2,7-	88		x,x,x,x,-	176
1,2,8-	83			
1,3,5-	102 à 103		1,2,3,4,5-	168,5
1,3,6-	80,5 à 81		1,2,3,4,6-	147
1,3,7-	112,5 à 113		1,2,3,5,7-	171
1,3,8-	89,5		1,2,3,5,x-	177
1,4,5-	130 à 131		1,2,4,6,x-	
1,4,6-	65 à 68		(x = 8?)	135
1,6,7-	109 à 109,5		1,3,5,8,x-	155
2,3,6-	90 à 91		1,4,6,7,x-	
			(x = 2?)	131
			1,2,3,4,5,6-	Non signalé
			1,2,4,5,6,8-	175 à 177
			1,2,3,4,5,6,7-	Composé impur
			1,2,3,4,5,6,8-	194
			1,2,3,4,5,6,7,8-	197,5 à 203

*Gamme des valeurs relevées dans les publications par Brinkman et Reymer[3].

Tableau 2.4 - Points de fusion et d'ébullition de certains chloronaphtalènes du commerce

Produits	Aspect physique	Teneurs approximatives en Cl (% en poids)	P.F. app. (°C)	P.E. initial (°C @ 101,3 kPa)	Références
Halowax 1031	Liquide	22	-25	250	
Halowax 1000	Liquide	26	-33	250	
Halowax 1001	Paillettes	50	93	308	
Halowax 1099	Paillettes	52	102	315	(12)
Halowax 1099B	Paillettes	52	115	322	
Halowax 1013	Paillettes	56	120	328	
Halowax 1014	Paillettes	62	137	344	
Halowax 1051	Poudre	70	185	310°C @ 4 kPa	
Nibren D88	Poudre ou paillettes	49 à 50	92 à 96		(10)
Nibren D116N	Poudre ou paillettes		113		(3)
Nibren D130	Poudre ou paillettes	59	130		(10)
Seekay R68	Cire	46,5	Les P.F. des cires Seekay varient dans la gamme de 67-73°C à 120-125°C		(3,10)
Seekay R93	Cire	50			
Seekay R123	Cire	56,5			
Seekay R700	Cire	43			

2.3.2 Solubilité

La solubilité des chloronaphtalènes est bonne dans les solvants chlorés et aromatiques ainsi que dans les naphtes de pétrole. Leur solubilité est limitée dans les cétones, les éthers et les huiles minérales et ils sont, à toutes fins utiles, insolubles dans les alcools et l'eau[3]. On trouve cependant dans la littérature[13] une valeur expérimentale de la solubilité dans l'eau d'un chloronaphtalène (4,66 µg/L pour le 1,2,3,4-tétrachloronaphtalène). De plus, la solubilité dans l'eau du 2-chloronaphtalène a été calculée; sa valeur est de 6,74 mg/L[14]. Il est probable que la solubilité dans l'eau de la plupart des chloronaphtalènes est de l'ordre des parties par milliard.

2.3.3 Données spectroscopiques

Les propriétés spectrales des chloronaphtalènes n'ont pas fait l'objet d'une caractérisation détaillée. On compte, parmi les compilations les plus complètes, celle de Brinkman et coll. pour le spectre ultraviolet[15] et celle de Cencelj et Hadzi pour le spectre infrarouge[16]. Chacune de ces deux études a porté sur 31 chloronaphtalènes, mais les deux groupes de composés choisis diffèrent légèrement (voir Tableau 2.5).

2.3.3.1 Spectres ultraviolets[15]

Les chloronaphtalènes présentent, comme les hydrocarbures aromatiques en général, trois bandes d'absorption π-π^* dans la région de l'ultraviolet supérieur à 200 nm. Brinkman et coll. ont désigné ces bandes par les symboles L_a, L_b et B_b. Les bandes L_a, dont l'intensité est d'environ $\log \varepsilon = 4$, présentent une corrélation avec la présence de deux électrons-π en position para. Les bandes L_b, parfois cachées par les bandes L_a, ont une intensité qui varie généralement dans la gamme $\log \varepsilon = 2\text{-}3$. Les bandes B_b, les plus intenses du spectre ($\log \varepsilon = 4\text{-}6$), ne sont jamais obscurcies par les autres bandes de transition.

L'addition d'un plus grand nombre d'atomes de chlore au noyau naphtalène se traduit par un déplacement vers le rouge de la bande B_b. L'importance de ce déplacement est surtout fonction du nombre d'atomes de chlore et non de leur position. Les pics des bandes B_b correspondant à divers niveaux de chloration sont: mono-, 223 à 225 nm; di-, 224 à 231 nm; tri-, 233 à 235 nm; et tétra-, 228 à 245 nm.

Les variations des bandes L_a et L_b sont plus complexes que celles de la bande B_b, car elles sont fonction du nombre et de la position des atomes de chlore dans le noyau naphtalène. La substitution en alpha se traduit par un net déplacement bathochrome de la bande L_a. L'effet de la substitution en bêta, qui se traduit par une intensification de la bande L_b, est souvent obscurci par un recouvrement partiel de la bande L_b par la bande L_a plus intense.

Tableau 2.5 - Spectres publiés des chloronaphtalènes

Chloronaphtalènes	Spectres ultraviolets[15]	Spectres infrarouges[16]
1-	*	
2-	*	
1,2-	*	*
1,3-	*	*
1,4-	*	*
1,5-	*	*
1,6-	*	*
1,7-	*	*
1,8-	*	*
2,3-	*	*
2,6-	*	*
2,7-	*	*
1,2,3-	*	*
1,2,4-		*
1,2,5-	*	*
1,2,6-	*	*
1,2,7-	*	*
1,2,8-	*	*
1,3,5-		*
1,3,6-	*	*
1,3,7-	*	*
1,3,8-	*	*
1,4,5-		*
1,4,6-	*	*
1,6,7-		*
1,2,3,4-	*	*
1,2,3,5-	*	*
1,2,4,6-	*	*
1,3,5,7-	*	*
1,3,5,8-	*	*
1,3,6,7-	*	*
1,4,5,8-	*	*
1,4,6,7-	*	*
1,2,3,5,7-	*	
1,2,3,4,5,6,7,8-	*	

2.3.3.2 Spectres infrarouges[16]

Cencelj et Hadzi ont obtenu les spectres de tous les di- et trichloronaphtalènes ainsi que de neuf tétrachloronaphtalènes dans la région spectrale de 1650 et 660 cm^{-1}. Ces chercheurs ont considéré la région située entre 900 et 690 cm^{-1} comme celle présentant le plus grand intérêt. Il apparaît dans cette région plusieurs bandes fortes dues à une déformation hors du plan causée par des vibrations des atomes d'hydrogène attachés au noyau naphtalène. Ces chercheurs ont tenté, sans grand succès, de trouver une corrélation entre les bandes observées et le nombre d'atome d'hydrogène adjacents demeurant autour du noyau. Ils ont émis l'hypothèse, en se basant sur le spectre infrarouge du benzène, qu'une bande située entre 770 et 725 cm^{-1} serait caractéristique des composés à 4 atomes d'hydrogène adjacents et devrait donc apparaître chez tous les chloronaphtalènes dont un des anneaux n'a pas subi de substitution. De fait, une bande forte a été notée dans cette région chez tous les chloronaphtalènes de ce type, mais on l'a aussi notée pour les 1,5-, 1,6- et 1,7-dichloronaphtalènes. Ces chercheurs avaient aussi prévu l'existence d'une bande entre 900 et 860 cm^{-1} pour les chloronaphtalènes contenant un atome d'hydrogène isolé (par exemple les 1,2,3- ou 1,2,4-trichloronaphtalènes, ou le 1,2,3,5-tétrachloronaphtalène). Cette hypothèse a été confirmée, mais cette bande a aussi été notée pour les chloronaphtalènes ne contenant aucun atome d'hydrogène seul. On en a conclu que la présence d'une bande ne suffisait pas à prouver l'existence d'un groupement correspondant d'atomes d'hydrogène. Mais l'absence d'une bande qui devrait correspondre à un certain type de substitution semble indiquer l'absence d'une telle substitution.

2.3.4 Propriétés physiques diverses

La volatilité d'un composé est un paramètre important pour évaluer sa tendance à être transporté dans l'environnement. On ne semble cependant pas faire mention, dans la littérature, de pressions de vapeur de chloronaphtalènes déterminées expérimentalement. Dressler[11] signale que la volatilité des chloronaphtalènes du commerce varie de faible à extrêmement faible (octachloronaphtalène). Il existe cependant des relations empiriques qui permettent d'estimer les pressions de vapeur à partir des points d'ébullition des composés. Les données du Tableau 2.6 ont été obtenues en utilisant les constantes empiriques de Driesbach[17] pour estimer les pressions de vapeur des monochloronaphtalènes et de certains dichloronaphtalènes à la température ambiante. De fait, ces pressions sont faibles et les dichloronaphtalènes semblent être environ 10 fois moins volatiles que les monochloronaphtalènes. On peut s'attendre que la volatilité des naphtalènes présentent un degré de chloration supérieur soit encore plus faible.

Tableau 2.6 - Pressions de vapeur estimées (25°C) de certains chloronaphtalènes*

Chloronaphtalènes	P.E. à 101,3 kPa**	Pression de vapeur à 25°C Pa (Torr)
1-	260°C	2,77 ($2,08 \times 10^{-2}$)
2-	256	3,53 ($2,65 \times 10^{-2}$)
1,2-	296	0,28 ($2,08 \times 10^{-3}$)
1,3-	291	0,41 ($3,11 \times 10^{-3}$)
1,4-	286	0,51 ($3,79 \times 10^{-3}$)
1,7-	285	0,58 ($4,32 \times 10^{-3}$)
2,6-	285	0,58 ($4,32 \times 10^{-3}$)

*Les pressions de vapeur ont été calculées à partir de l'équation d'Antoine établissant une relation entre la pression de vapeur (P) et la température (t):

$$\text{Log } P = A - (B/(t\ °C + 230))$$

Les constantes A et B utilisées sont celles données dans le Pressure-Volume-Temperature Relationships of Organic Compounds de Dreisbach pour la famille des diagrammes de Cox des naphtalènes et des halonaphtalènes[17]. L'utilisation des relations empiriques de Dreisbach ne nécessite de connaître que le point d'ébullition des composés à la pression atmosphérique (101,3 kPa).

**Les points d'ébullition sont ceux présentés au Tableau 2.3; il a parfois été nécessaire de les interpoler pour la valeur de 101,3 kPa. Dans les cas où il n'a pas été fait mention de la pression à laquelle le point d'ébullition a été déterminé, on a supposé que la pression était de 101,3 kPa.

La densité des chloronaphtalènes du commerce varie, à la température ambiante, de 1,5 à 2,0. Avec une constante diélectrique de 4,5 ± 1, et une résistivité au courant continu d'environ 10^{14} ohm.cm à la température ambiante et de 10^{11} ohm.cm à leur point de fusion[3], les composés ont une excellente résistance électrique.

2.4 Analyse

Les méthodes utilisées pour l'analyse des chloronaphtalènes sont identiques ou très semblables à celles servant à l'analyse des biphényles polychlorés et des pesticides organochlorés. La technique analytique la plus largement utilisée est la chromatographie gaz-liquide (CGL), mais la chromatographie liquide haute performance (CLHP) et la chromatographie sur couche mince (CCM) ont aussi été très utilisées. On a fait un usage plus restreint de la voltamétrie et de la spectrométrie de masse.

On a constaté que des chloronaphtalènes pouvaient être une source d'interférences lors de l'analyse de pesticides organochlorés ou de biphényles polychlorés présents dans des échantillons environnementaux[18]. Les problèmes causés par ces interférences et la possibilité que les chloronaphtalènes puissent eux-mêmes être des polluants de l'environnement ont été à l'origine d'études portant sur leur comportement en systèmes analytiques et de l'élaboration de techniques d'analyse qui leur soient spécifiques. On pourra trouver une description de ces techniques dans l'étude détaillée des naphtalènes chlorés faite par Brinkman et Reymer[3].

2.4.1 Préparation des échantillons

Au milieu des années 70, l'Environmental Protection Agency des États-Unis a effectué un contrôle détaillé des chloronaphtalènes présents dans l'environnement au voisinage des producteurs et utilisateurs de ces composés[19]. Ce programme comportait la mise au point de techniques d'échantillonnage pour l'air, le sol et l'eau. D'autres chercheurs ont aussi mis au point des méthodes de prélèvement des chloronaphtalènes présents dans l'environnement.

2.4.1.1 Échantillons d'air

Erickson et coll. ont mis au point une méthode de prélèvement faisant appel à la mousse de polyuréthane comme milieu adsorbant des chloronaphtalènes présents dans l'air ambiant[19-21]. Le dispositif de prélèvement consistait en un cylindre de verre contenant un filtre de fibres de verre de 12 cm de diamètre et deux tampons de mousse de polyuréthane de 13 sur 5 cm. De l'air était pompé dans le dispositif à un débit d'environ 60 L/min, ce qui donnait un volume de prélèvement d'environ 90 m^3 par

période de 24 heures. Les chloronaphtalènes adsorbés sur le polyuréthane étaient extraits au toluène; l'extrait subissait ensuite une évaporation complète. Le résidu ainsi obtenu était mis en solution dans 1,0 mL d'hexane pour analyse par chromatographie GL/SM. On a signalé une sensibilité, par échantillon de 24 heures, de 0,3 ng/m^3 de chloronaphtalènes présents dans l'air. Chaque tampon de mousse subissait, avant d'être utilisé, cinq extractions consécutives au toluène à 100°C afin d'éliminer tout contaminant éventuel.

Lewis et ses collaborateurs ont aussi suggéré d'utiliser de la mousse de polyuréthane pour le prélèvement de pesticides, de biphényles polychlorés et de naphtalènes polychlorés présents dans l'air ambiant[22]. Les tampons de mousse (7,6 cm x 5 cm, D.I.) subissaient une extraction au Soxhlet par un mélange à 95:5 de n-hexane/diéthyléther (750 mL) pendant 16 à 24 heures afin d'éliminer tout polluant adsorbé. L'extrait était concentré à 1 mL dans un évaporateur rotatif avant d'être nettoyé par chromatographie sur colonne d'alumine par passage de 10 mL de n-hexane. L'éluat ainsi obtenu était analysé par CGL.

Anderson et coll. ont proposé la résine Amberlite® XAD-2 comme milieu d'adsorption pour le dosage des chloronaphtalènes présents dans l'air des lieux de travail[23]. La résine XAD-2 était lavée à l'eau et au méthanol avant de subir une double extraction au diéthyléther dans un Soxhlet pendant la nuit précédant son utilisation. La résine ainsi traitée (150 mg) était placée dans un tube de verre (5 cm x 0,4 cm, D.I.) dont les extrémités étaient bouchées par de la laine de verre. On pouvait utiliser une pompe manuelle de capacité d'environ 0,2 L/min pour faire passer de l'air à travers la résine. Les chloronaphtalènes adsorbés sur la résine étaient extraits par 3 mL de diéthyléther pendant 45 minutes dans un bac à ultrasons. La solution ainsi obtenue était directement injectée dans un chromatographe GL. Ces chercheurs ont signalé que la méthode pouvait être utilisée pour des teneurs en chloronaphtalènes dans l'air se situant dans la gamme 0,001 à 5 mg/m^3.

Schaffernicht a suggéré d'utiliser du charbon actif ou de l'acide sulfurique comme milieu d'adsorption et d'absorption pour le dosage des chloronaphtalènes présents dans l'air des lieux de travail[24]. L'air était aspiré par un tube de prélèvement contenant le charbon actif (quantité non précisée) à raison de 40 L/heure. Les chloronaphtalènes adsorbés étaient extraits par le disulfure de carbone qui subissait ensuite une évaporation afin de concentrer l'échantillon pour permettre son injection dans un chromatographe GL. Dans la deuxième méthode, l'air était aspiré à raison de 20 L/h à travers 2 mL d'acide sulfurique concentré contenu dans un micro-appareil à impact. Les chloronaphtalènes absorbés dans l'acide subissaient une

nitration par l'acide nitrique concentré et la solution ainsi obtenue était traitée avec 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (250 g/L). Il y avait apparition d'une couleur jaune mesurée au photomètre à 420 nm afin de déterminer la concentration de chloronaphtalènes. Cet auteur signale un seuil de détection d'environ 0,5 mg/m^3 pour les chloronaphtalènes présents dans l'air, pour les deux méthodes, mais il indique que la méthode faisant appel à l'acide sulfurique et au dosage photométrique s'avérait plus simple et plus précise.

2.4.1.2 Échantillons d'eau

Erickson et ses collaborateurs ont utilisé le toluène pour extraire les chloronaphtalènes présents dans des échantillons d'eau[19, 20]. Cette méthode comporte une triple extraction de 200 mL de l'échantillon d'eau avec du toluène (trois fois 25 mL) en ampoule de décantation. La fraction organique ainsi obtenue (75 mL) était séchée sur sulfate de sodium anhydre avant de subir une évaporation complète. Le résidu ainsi obtenu était mis en solution dans 1,0 mL d'hexane et passé sur colonne de silice, en utilisant de l'hexane comme éluant. Une fraction de l'éluat était ensuite injectée dans un chromatographe GL pour l'analyse des chloronaphtalènes. La sensibilité de cette technique était d'environ 200 ng/L et le rendement moyen de l'extraction, indépendamment du pH de l'échantillon d'eau, était de 0,90 ± 0,19.

2.4.1.3 Échantillons de sol et de sédiments

Erickson et ses collaborateurs ont utilisé de l'acétone et du toluène pour extraire les chloronaphtalènes présents dans des échantillons de sol[19, 20]. L'échantillon de sol (50 g) était mis en contact, toute la nuit, avec 50 mL de diéthyléther afin de favoriser la séparation des matières organiques de la matrice du sol. Le diéthyléther était ensuite éliminé sous vide à la température ambiante et le sol humecté avec 5 mL d'eau. De l'acétone (40 mL) était ensuite ajoutée au sol et le mélange obtenu était agité pendant 20 minutes. On ajoutait ensuite du toluène (80 mL) et l'on agitait pendant encore 10 minutes. La fraction acétone/toluène était décantée et l'on effectuait encore deux extractions acétone/toluène. Les fractions acétone/toluène réunies étaient ensuite extraites par 500 mL d'eau. La fraction eau subissait une triple extraction en retour au toluène (25 mL) et ces trois nouvelles fractions étaient ajoutées à la fraction acétone/toluène. Toutes ces fractions organiques réunies étaient ensuite séchées sur sulfate de sodium anhydre avant de subir une évaporation totale. Le résidu était mis en solution dans 1,0 mL d'hexane et passé sur colonne chromatographique de silice, en utilisant de l'hexane comme éluant. Les chloronaphtalènes présents dans l'éluat d'hexane étaient ensuite analysés par CGL. La sensibilité de cette méthode est d'environ 500 ng/kg de sol.

Goerlitz et Law ont élaboré une méthode permettant d'extraire les insecticides chlorés des matières en suspension et des sédiments[25]. C'est à partir de cette méthode qu'Erickson et collaborateurs ont mis au point leur technique d'analyse des chloronaphtalènes présents dans les échantillons de sol. La méthode de Goerlitz et Law visait l'extraction des insecticides chlorés, mais des chloronaphtalènes et des biphényles polychlorés étaient aussi extraits. Les échantillons de matière en suspension étaient filtrés et les échantillons de sédiments étaient centrifugés afin d'en obtenir les constituants solides. Ceux-ci subissaient une extraction à l'acétone et à l'hexane, plutôt qu'à l'acétone et au toluène comme dans la méthode d'Erickson et collaborateurs. La marche à suivre était semblable à celle décrite plus haut et l'extrait, après purification sur colonne chromatographique, était analysé par CGL.

2.4.1.4 Échantillons biologiques

Erickson et ses collaborateurs homogénéisaient simplement leurs échantillons de biote (un petit poisson et une douzaine de pommes) dans un mélangeur électrique en vue de leur analyse[19]. L'extraction et l'analyse des chloronaphtalènes présents dans les échantillons homogénéisés étaient faites selon la technique décrite à la section précédente pour les échantillons de sol.

Takeshita et Yoshida ont mis au point une méthode pour l'extraction des chloronaphtalènes des échantillons biologiques[26]. Celle-ci fait appel à la saponification de l'échantillon par une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium, à l'extraction des chloronaphtalènes par l'hexane, au traitement de l'extrait par l'acide sulfurique concentré, à la purification par chromatographie sur colonne de gel de silice, à l'élimination des biphényles polychlorés par CCM sur polyamide et au dosage des chloronaphtalènes par CGL. Ces chercheurs ont utilisé cette méthode pour l'analyse des chloronaphtalènes dans des échantillons de tissus adipeux humains prélevés sur des cadavres[27].

L'utilisation de l'entraînement à la vapeur, ou de la chromatographie par perméation sur gel, ou de l'adsorption sur charbon actif suivie de l'élution par le toluène pour extraire les polluants xénobiotiques (y compris les chloronaphtalènes) dans les échantillons de tissu (poisson, liquide séminal humain et tissu adipeux humain) a été décrite par Dougherty et ses collaborateurs[28, 29]. Plusieurs méthodes, de complexité variable, basées sur ces trois techniques et comportant la purification par chromatographie et l'extraction par solvant, permettaient d'obtenir des échantillons appropriés à l'analyse par CGL ou par spectrométrie de masse par ionisation chimique négative.

Cooke et collaborateurs ont, eux aussi, utilisé l'entraînement à la vapeur pour l'extraction des résidus de chloronaphtalènes, de biphényles polychlorés et de DDT d'échantillons de tissus d'oiseaux[30]. Ces échantillons étaient mélangés avec de l'eau bidistillée (100 mL) afin d'obtenir un mélange homogène. Ce mélange additionné d'heptane (10 mL) était placé dans un appareil d'entraînement à la vapeur. L'extraction cyclique par la vapeur pendant deux heures permettait d'obtenir un extrait d'heptane. L'appareil était ensuite lavé avec de 5 à 10 mL d'heptane et le liquide de lavage était ajouté à l'extrait. Une réduction du volume à 1 mL par entraînement à l'azote permettait d'obtenir un échantillon approprié à l'analyse par chromatographie gazeuse pour la détermination de la chaîne des carbones.

2.4.2 Isolement et différenciation des chloronaphtalènes des autres polluants organochlorés

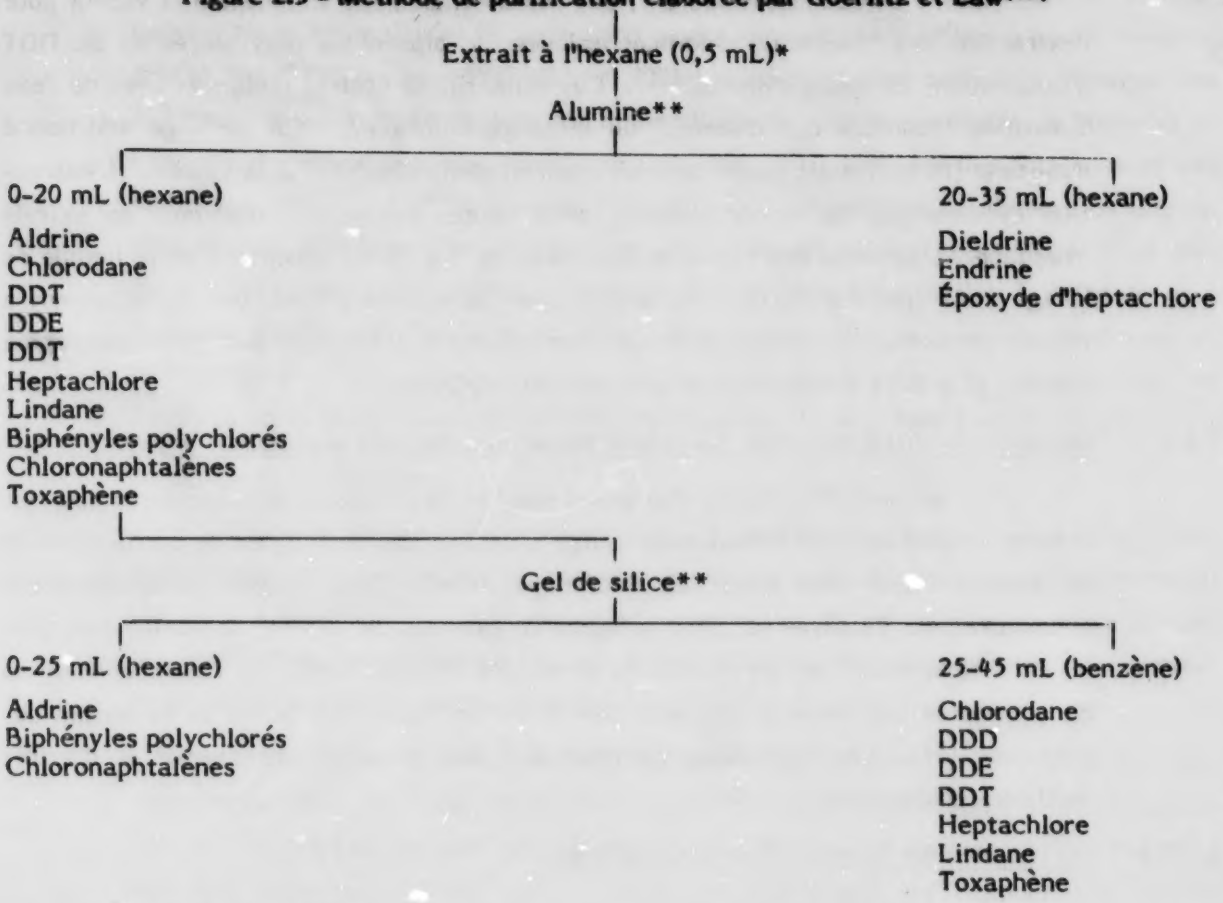
La présence éventuelle d'un grand nombre de composés organochlorés dans les échantillons environnementaux nous oblige à utiliser des techniques de purification et de différenciation pour isoler les chloronaphtalènes. Cela s'avère particulièrement nécessaire pour l'analyse par chromatographie gazeuse, car il a été démontré que, dans les conditions d'analyse des résidus de pesticides organochlorés, les chloronaphtalènes du commerce présentaient des pics dans toute la région des temps de rétention des pesticides[18]. Les techniques décrites plus bas peuvent aussi servir à d'autres méthodes analytiques.

2.4.2.1 Purification sur colonne chromatographique

Armour et Burke ont démontré qu'il était possible d'isoler les Halowaxes® des pesticides organochlorés habituels (p,p'-DDT, p,p'-TDE et p,p'-DDE) par chromatographie sur colonne de gel de silice[18]. Un mélange contenant un Halowax® et des pesticides a été placé dans la colonne. L'élution avec 250 mL d'éther de pétrole a permis d'éliminer complètement l'Halowax®, mais aucun des pesticides. (S'ils avaient été présents, les biphényles polychlorés auraient aussi été récupérés). Les pesticides pouvaient être extraits à leur tour par élution avec 250 mL d'un mélange acétronitrile-hexane-chlorure de méthylène.

Goerlitz et Law ont mis au point une technique de chromatographie sur colonne en deux étapes pour la séparation partielle d'un grand nombre de composés organochlorés présents dans des échantillons du milieu aquatique[25]. Deux colonnes semimicro, l'une contenant de l'alumine et l'autre un gel de silice, étaient utilisées selon la séquence donnée à la Figure 2.3. Les chloronaphtalènes seraient élués de la colonne de gel de silice, de même que les biphényles polychlorés et l'Aldrine s'ils étaient présents.

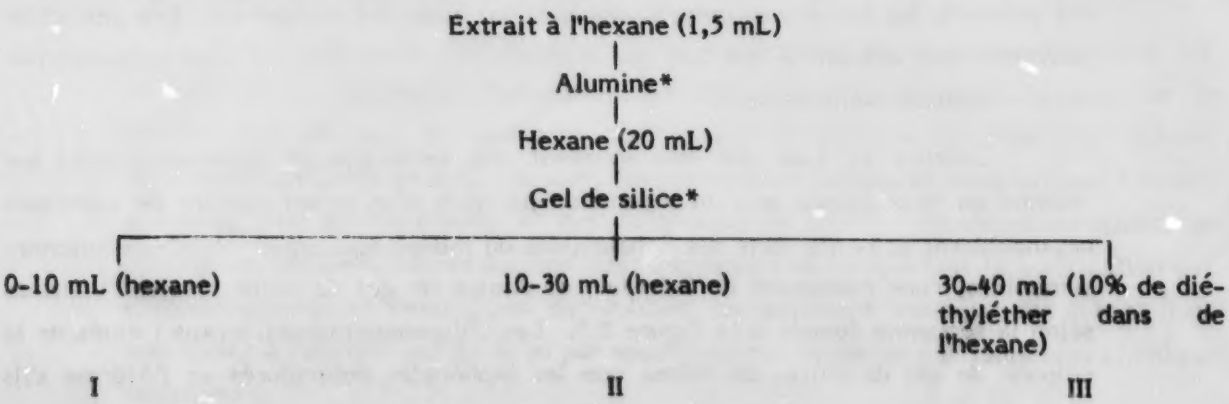
Figure 2.3 - Méthode de purification élaborée par Goerlitz et Law[25]



*Extrait purifié d'échantillons environnementaux obtenu par les méthodes décrites à la Section 2.4.1.

**Dimensions de la colonne: 8 cm x 1 cm de diamètre.

Figure 2.4 - Méthode de purification élaborée par Holden et Marsden[31] et modifiée par Zitko[32]



*2 g d'adsorbant dans une colonne de 0,7 cm de diamètre.

Une méthode semblable basée sur l'utilisation de colonnes d'alumine et de gel de silice pour la séparation des chloronaphtalènes et des biphényles polychlorés des pesticides organochlorés a été mise au point par Holden et Marsden[31] et modifiée par Zitko[32]. La méthode modifiée est présentée à la Figure 2.4. Les chloronaphtalènes et les biphényles polychlorés sont élués dans les fractions I et II; le p,p'-DDE aussi est partiellement élué dans ces deux fractions, mais on obtient une séparation de la plupart des autres pesticides habituels. Zitko a souligné que pour obtenir des conditions de chromatographie reproductibles, l'activité des adsorbants doit être contrôlée attentivement, les procédures d'activation doivent être décrites en détail et la qualité des solvants utilisés pour l'élution doit être précisée[32].

Quelle que soit la méthode de purification utilisée, les chloronaphtalènes sont élués en même temps que les biphényles polychlorés. Si ces derniers composés sont présents, ce qui est très probable dans le cas des échantillons environnementaux, il faut alors tenter de différencier ces deux classes de composés.

2.4.2.2. Perchloration

On a suggéré la transformation en dérivés uniques pour simplifier l'analyse des mélanges de chloronaphtalènes et de biphényles polychlorés. Hutzinger et ses collaborateurs ont effectué la perchloration de mélanges de chloronaphtalènes afin d'obtenir de l'octachloronaphtalène; ils ont fait réagir par reflux le mélange avec du chlorure de sulfuryle et du chlorure d'antimoine(V)(9:1, v/v) pendant une heure[33]. Ils ont aussi démontré que la transformation quantitative des biphényles polychlorés en décachlorobiphényle pouvait être obtenue par le chlorure d'antimoine(V), des mélanges de chlorure d'antimoine(V) et d'iode ou de chlorure de sulfuryle, ou encore par un mélange de chlorure de soufre, de chlorure de sulfuryle et de chlorure d'aluminium[33]. Un choix judicieux du milieu de remplissage de la colonne et des conditions de la chromatographie gazeuse permet d'obtenir une bonne séparation des pics de l'octachloronaphtalène et du décachlorobiphényle[34].

2.4.2.3 Déshydrochloration

On peut aussi, plutôt que de pratiquer la chloration complète, éliminer les atomes de chlore de façon à obtenir les hydrocarbures de départ (c'est-à-dire le naphtalène et le biphényle). Cooke et collaborateurs ont mis au point une technique de réduction sur colonne pour CGL et un appareil de micro-réduction hors colonne pour la chromatographie gazeuse en capillaires[35-37]. La technique de réduction sur colonne fait appel à un métal noble catalyseur chauffé en dispersion sur un support Chromosorb® placé juste après l'orifice d'injection du chromatographe. Le gaz transporteur est l'hydrogène et la déshydrochloration des composés organochlorés

s'effectue sur le catalyseur chauffé. Cette technique est donc bien appropriée aux chromatographes gazeux à détecteurs d'ionisation de flamme, mais on a signalé de bons résultats avec les détecteurs de capture d'électrons et de spectrométrie de masse[36]. La réduction des chloronaphtalènes en naphtalène s'effectue de façon quantitative à 305°C sur palladium (3% Pd sur Chromosorb®); les biphényles polychlorés sont réduits en biphényles dans des conditions semblables, mais on n'a signalé une réduction quantitative que pour les biphényles polychlorés de faible teneur en chlore. Par ailleurs, l'utilisation du platine comme catalyseur (5% Pt sur Chromosorb®) à 180°C donne des résultats semblables. Il est possible de déceler des composés chlorés présents en quantités de l'ordre du nanogramme[35]. Un appareil de microréduction utilisant les mêmes catalyseurs et l'hydrogène comme gaz transporteur, mais muni d'un piège à condensation au lieu de la colonne chromatographique, a aussi été mis au point[37]. Les composés réduits recueillis dans le piège peuvent ensuite être analysés par chromatographie gazeuse en capillaires. Cette technique est également applicable à d'autres méthodes d'analyse.

2.4.2.4 Irradiation ultraviolette

Une autre méthode permettant de différencier les chloronaphtalènes des autres composés organochlorés a été élaborée par Gulan et collaborateurs[38]. Cette technique consiste à recueillir séparément les constituants d'un mélange à mesure qu'ils sont élués d'un chromatographe gazeux. Une petite quantité de n-hexane est ajoutée à chaque fraction éluée. Les solutions obtenues sont exposées au rayonnement d'une lampe ultraviolette de 100 W de pression moyenne avant d'être réinjectées dans le chromatographe. Les modes de dégradation en empreintes digitales notés lors de la deuxième chromatographie sont particuliers à certains composés et permettent d'identifier les pics du premier chromatogramme.

2.4.3 Modes d'analyse

L'extraction, la purification et le prétraitement des échantillons environnementaux ayant été effectués, il ne reste plus qu'à procéder à l'analyse quantitative du produit ainsi obtenu. Des diverses techniques utilisées pour l'analyse des chloronaphtalènes, la chromatographie (CGL, CCM, CLHP) est celle qui est le plus utilisée.

2.4.3.1 Chromatographie gaz-liquide

Plusieurs méthodes de CGL ont été mises au point pour l'analyse des chloronaphtalènes. On note une grande diversité de techniques de prétraitement, de compositions des colonnes, de conditions d'utilisation des chromatographes et de types de détecteurs. On trouvera au Tableau 2.7 un résumé de certaines des méthodes

signalées dans la littérature. Parmi les méthodes présentées dans ce tableau, plusieurs ont été élaborées pour l'analyse des pesticides organochlorés ou des biphényles polychlorés présents dans des échantillons environnementaux, tandis que d'autres, surtout celle d'Erickson et coll.[19] ont été spécifiquement mises au point pour l'analyse des chloronaphtalènes.

2.4.3.2 Chromatographie sur couche mince

Stalling et Huckins ont signalé l'utilisation de la chromatographie sur couche mince en phase inverse pour la séparation des constituants des chloronaphtalènes du commerce (Halowaxes®), des biphényles polychlorés du commerce (Aroclors®) et de plusieurs pesticides chlorés[42]. Les plaques utilisées lors de cette étude étaient enduites d'une couche de 0,25 mm de kieselguhr contenant du sulfate de calcium comme liant. La phase inverse, de l'huile de paraffine, était appliquée en immergeant les plaques enduites dans une solution contenant 8 pour cent d'huile de paraffine dans de l'éther de pétrole. Les plaques étaient retirées et séchées après saturation de la couche adsorbante par la solution. Des échantillons d'Halowaxes® (2 à 50 kL d'une solution dans le benzène à 1 µg/mL) étaient déposés sur les plaques. Les plaques étaient développées par un solvant eau-acétone-acétonitrile-méthanol (5:15:40:40) déjà saturé par de l'huile de paraffine. Après séchage, les plaques étaient aspergées d'une solution de nitrate d'argent dans de l'éthanol à 96 pour cent (1,7 g dans 200 mL). Elles étaient ensuite placées pendant quelques secondes au-dessus d'un bain de vapeur avant d'être exposées au rayonnement d'une lampe ultraviolette. Les constituants apparaissaient alors comme des taches foncées sur fond clair. Pour aller plus loin dans l'identification des constituants, les zones correspondant à l'emplacement des taches étaient découpées pour subir une extraction au diéthyléther/éther de pétrole (5:95). L'extrait obtenu était ensuite analysé par CGL. On trouvera un résumé des résultats obtenus au Tableau 2.8.

Brinkman et collaborateurs ont traité de l'utilisation de la chromatographie sur couche mince, normale et en phase inverse, pour l'étude de plusieurs Halowaxes®[15]. Pour la CCM normale, on utilise un système de gel de silice/n-hexane, tandis que pour la CCM en phase inverse, on utilise un système Kieselguhr-G/acétonitrile-méthanol-acétone-eau (20:20:9:1) ou Kieselguhr-G/acétonitrile-méthanol-eau (8:9:3), le Kieselguhr-G ayant préalablement été imprégné d'huile de paraffine. Pour rendre les taches visibles, on vaporise sur les plaques une solution à 0,5 pour cent de tolidine dans de l'éthanol à 80 pour cent contenant 0,5 pour cent d'acide acétique glacial. L'irradiation ultraviolette fait apparaître des taches bleues, bleu-vert et parfois brunes. Ces auteurs ont conclu de leur étude de six Halowaxes® (1000, 1001, 1099,

1013, 1014, 1051) que la CCM s'avère une technique rapide, bien que relativement insensible, pour l'analyse qualitative des mélanges de chloronaphtalènes et que la CCM en phase inverse était supérieure à la CCM normale. Ils ont aussi prédit que l'analyse des chloronaphtalènes par chromatographie liquide haute performance en phase inverse permettrait d'obtenir une excellente résolution; cette prévision a été vérifiée par deux des auteurs et a fait l'objet d'une communication ultérieure (voir la section suivante).

2.4.3.3 Chromatographie liquide haute performance

Brinkman et ses collaborateurs ont traité de l'utilisation de la chromatographie liquide haute performance pour l'identification des constituants de plusieurs naphtalènes chlorés du commerce[15]. La chromatographie a été effectuée sur gel de silice (LiChrosorb SI-60) avec du n-hexane, séché sur tamis moléculaire, servant de phase mobile. Les constituants élués de la colonne sont détectés par absorption ultraviolette à une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du produit du commerce. L'élution totale des constituants chloronaphtalènes a été effectuée en 4 minutes environ à un débit de 1,4 mL/min et à une pression d'environ 8 MPa. On trouvera au Tableau 2.9 la composition du Halowax® 1031 déterminée selon cette méthode.

Brinkman et collaborateurs ont utilisé la chromatographie liquide haute performance pour différencier les chloronaphtalènes des biphényles polychlorés des mélanges commerciaux après prétraitement par perchloration[34]. L'utilisation d'oxyde d'aluminium comme phase stationnaire (LiChrosorb Alox T5) élué au n-hexane a permis d'obtenir une meilleure séparation des produits de perchloration de l'octachloronaphtalène et du décachlorobiphényle qu'un remplisage par gel de silice (LiChrosorb RP-8). Ces auteurs ont conclu que l'utilisation de la CGL et du détecteur de capture d'électrons était préférable pour les échantillons présentant de très faibles teneurs en chloronaphtalènes et en biphényles polychlorés; ils ont cependant recommandé d'utiliser la CLHP pour les échantillons à teneur élevée, cette méthode s'avérant plus pratique et, avec l'utilisation de l'oxyde d'aluminium, plus rapide.

Brinkman et collaborateurs ont aussi démontré que la CLHP permettait, surtout en phase inverse, de séparer plus efficacement que la CGL les chloronaphtalènes les plus chlorés[43]. Le Halowax® 1051, composé à 90 pour cent d'octachloronaphtalène et à 10 pour cent d'heptachloronaphtalène, pouvait être séparé par CLHP en ses trois constituants, l'octachloronaphtalène et les 1H- et 2H-heptachloronaphtalènes, alors que la CGL ne permet pas d'isoler les deux isomères heptachloro. La technique CLHP faisait appel à une colonne de gel de silice (LiChrosorb RP-8 qui, en phase inverse, était imprégnée d'huile de paraffine) éluée à l'aide d'une solution méthanol-eau (9-8:1-2, v/v).

Tableau 2.7 - Modes de chromatographie gaz-liquide utilisés pour l'analyse des chloronaphtalènes

Analyse	Prétraitement	Colonnes		Gas porteur	Température	Détecteurs	Références
		Dimensions	Remplissage				
PCN et dibenzofuran présents dans les PCB	Chromatographie sur colonne de Florisil	5' x 1/8"	10% DC-200 sur Gas Chrom Q	N_2, 50 mL/min	200°C	CE	(39)
PCN présents lors de l'analyse de pesticides organochlorés et de PCB	Chromatographie sur colonne de gel de silice	6' x 4 mm	10% DC-200 sur Chromosorb W	N_2, 120 mL/min	200°C	CE	(18)
			10% DC-200: 15% QF-1 sur Chromosorb W				
Interférence des PCN lors de l'analyse de pesticides	Aucun	6' x 1/8"	3% OV-101 sur Gas Chrom Q	N_2, 37 mL/min	180°C	CE	(40)
		6' x 1/4"	3% OV-101:5% OV-210 sur Gas Chrom Q	N_2, 60 mL/min	175°C	CE	
Identification des PCN présents dans les Halowaxes®	Aucun	10' x 1/8"	10% Carbowax 20M sur Chromosorb W	N_2, 30 mL/min	180°C	CE	(41)
			5% Bentone 34: 10% OV-101 sur Supelcoport	N_2, 30 mL/min	180°C	CE	
Différenciation des PCN des insecticides organochlorés et des PCB	Aucun (technique à deux colonnes et irradiation UV de l'éluat de la Colonne I)	I: 1,2 m x 4 mm	2% SE-30: 2% QF-1 sur Anakrom ABS	95% Ar:5% Ch_4, 60 mL/min	180°C	CE	(38)
		II: 1,2 m x 2mm	4% SE-30: 4% QF-1 sur Anakrom ABS	N_2, 30 mL/min	170 à 190°C	CE	
Analyse des PCN et des PCB dans l'air ambiant	Chromatographie sur colonne d'alumine	1,83 m x 4 mm	3% OV-1 sur Gas Chrom Q	N_2, 60 mL/min	180°C	CE IF	(22)

Tableau 2.7 - Modes de chromatographie gaz-liquide utilisés pour l'analyse des chloronaphtalènes (Suite)

Analyse	Prétraitement	Colonnes		Gas porteur	Température	Détecteurs	Références
		Dimensions	Remplissage				
PCN dans les échantillons environnementaux	Chromatographie sur colonne de gel de silice	1,8 m x 2 mm	2% OV-1 sur Chromosorb W	He, 30 mL/min	150 à 230°C	SM	(19)
Différenciation des PCN des PCB	Perchloration	2,2 m x 2 mm	4% OV-101 sur Chromosorb W	N_2 ou He, 30 mL/min	260°C	CE IF	
		1,8 m x 2 mm	3% OV-1 sur Chromosorb W	N_2 ou He, 30 mL/min	250°C	CE IF	
		1,95 m x 2 mm	1% SE-30 sur Chromosorb W	N_2 ou He, 30 mL/min	220°C	CE IF	
PCN, PCB et DDT présents dans les échantillons environnementaux	Déshydrochloration	N.P.	2% RbCl sur Chromosorb G	H_2, 40 mL/min lorsque utilisé avec capteur IF et CE	N.P.	IF CE* SM	(35, 37)
		N.P.	3% SE-30 sur Gas Chrom Q	30 mL/min lorsque utilisé avec SM			
PCN, PCB et chlorophénols dans l'air de lieux de travail	Aucun	1,5 m x 4 mm Chromosorb W	1% APM sur Chromosorb W	N_2, 40 mL/min	180°C pour PCN	CE	(23)
Identification des PCN présents dans les Halowaxes®	Aucun	2 m x 1/8"	5% Poly MPE sur Gaz Chrom Z	N.P.	150 à 250°C	IF SM	(6)

*Le détecteur CE ne peut être utilisé avec la colonne RbCl.

N.P.: non précisé.

PCN: chloronaphtalène, PCB: biphényle polychloré, DDT: l'ensemble des insecticides de la famille du DDT

CE: détecteurs de capture d'électrons, IF: détecteurs d'ionisation de flamme, SM: spectromètre de masse.

Tableau 2.8 - Détection des chloronaphtalènes présents dans les Halowaxes® par chromatographie sur couche mince en phase inverse(42)

Halowax®	Nombre de taches de CCM	Analyse CGL des taches	
		Nombre d'atomes de chlore	Nombre d'isomères isolés
1099	6	dichloro	1
		trichloro	2
		tétrachloro	5
		pentachloro	3
1013	7	trichloro	2
		tétrachloro	5
		pentachloro	4
		hexachloro	3
1014	5	trichloro	2
		tétrachloro*	2 ou 3
		pentachloro*	3 ou 4
		hexachloro**	4 ou 5
		heptachloro**	1 ou 2

* L'incertitude quant au nombre d'isomères tétra- et pentachloro décelés vient du fait qu'un pic non complètement identifié par CGL pourrait représenter un isomère tétra- ou pentachloro.

** Incertitude du même genre portant sur les isomères hexa- et heptachloro.

Tableau 2.9 - Composition de l'Halowax® 1031 déterminée par chromatographie liquide haute performance(15)

Constituants	Pourcentages
Naphtalène	<1
1-chloronaphtalène	75
2-chloronaphtalène	15
(1,4 + 1,5)-dichloronaphtalène	8
Autres chloronaphtalènes	2

2.4.3.4 Spectrométrie de masse

En plus d'être utile comme méthode de détection en CGL, la spectrométrie de masse peut servir de méthode primaire d'analyse des polluants présents dans l'environnement. Dougherty et collaborateurs ont utilisé la spectrométrie de masse par ionisation chimique négative pour détecter des produits chimiques étrangers, dont les chloronaphtalènes, dans des échantillons biologiques[28, 29]. L'ionisation chimique négative permet d'obtenir des spectres de masse plus simples des composés toxiques extraits d'échantillons biologiques comparativement à l'ionisation chimique positive ou à l'ionisation par bombardement électronique. Dougherty et coll. ont émis l'hypothèse que cette simplification des spectres était fortuite et s'expliquait par le fait que pratiquement toutes les substances toxiques sont des agents oxydants ou alkylants donnant facilement naissance à des ions négatifs en phase gazeuse, tandis que, d'une façon générale, les molécules biologiques ne se lient pas avec des électrons ou des ions négatifs. Les ions négatifs primaires sont produits dans la source du spectromètre de masse par l'action d'électrons ayant une énergie de 470 eV sur un gaz réactif (isobutane ou chlorure de méthylène contenant des traces d'oxygène). Les résidus de l'extraction des échantillons biologiques sont introduits dans la source à l'aide d'une sonde d'insertion directe. Les ions négatifs secondaires formés à partir des anions primaires par capture de résonance, capture dissociative, association d'anions, déprotonation ou échange d'oxygène avec les molécules de l'échantillon sont analysés par spectromètre de masse à champ magnétique.

2.4.3.5 Électrochimie

Farwell et collaborateurs se sont intéressés à l'utilisation de la voltamétrie pour l'identification des chloronaphtalènes et autres composés polychlorés[44]. Les chloronaphtalènes, comme les autres aromatiques polyhalogénés, sont réduits de façon irréversibles, généralement par étapes, à l'électrode de mercure. Les potentiels de réduction des diverses liaisons carbone-chlore sont fonction de leur position structurale dans la molécule mère. Farwell et coll. n'ont pas utilisé la technique voltamétrique normale, mais ont procédé par palier. Leur appareil a permis d'obtenir une résolution des pics de réduction séparés par moins de 60 mV et ils ont obtenu des données caractéristiques de potentiels de réduction pour 37 chloronaphtalènes (l'octachloronaphtalène, tous les mono-, di- et trichloronaphtalènes, 9 tétrachloronaphtalènes et 1 pentachloronaphtalène). Chaque composé présentait une empreinte voltamétrique. Les constituants d'un mélange complexe de chloronaphtalènes doivent tout d'abord subir une séparation chromatographique avant de pouvoir être identifiés par comparaison des empreintes. Il faut disposer d'au moins neuf microgrammes d'un composé relativement pur pour obtenir des résultats fiables.

3. UTILISATIONS PASSÉES ET ACTUELLES DES CHLORONAPHTALÈNES AU CANADA

Il ne semble pas que l'on puisse trouver dans les publications des informations relatives aux utilisations commerciales des chloronaphtalènes au Canada. Il a donc été nécessaire de faire appel aux modes d'utilisation signalés aux États-Unis pour en déduire, après consultation avec des représentants de l'industrie canadienne (la liste des organismes consultés est donnée à l'Annexe), la situation au Canada. La description faite dans le présent chapitre est donc plus qualitative que quantitative. Elle s'avère cependant utile, même nécessaire, pour mettre en perspective les deux chapitres suivants qui traitent du comportement dans l'environnement et des effets de ces substances sur la santé.

3.1 Généralités

3.1.1 Historique

L'utilisation commerciale des chloronaphtalènes date du début du siècle; des brevets ont été accordés pour leur utilisation comme agents d'imprégnation du papier, du bois et de fibres (brevets des États-Unis numéros 914,222 et 914,223 du 2 mars 1909; 1,111,289, 22 septembre 1913: J.W. Aylsworth)[11]. Les chloronaphtalènes sont devenus importants comme matériaux de revêtement protecteur durant la Première Guerre mondiale, surtout en Allemagne où ils ont servi de matériaux de revêtement protecteur en remplacement du caoutchouc naturel[45] et pour l'imprégnation du papier utilisé dans les masques à gaz[3]. La stabilité chimique et thermique des chloronaphtalènes, de même que leur faible inflammabilité et leur résistance aux attaques des moisissures et des insectes, ont fait que ces produits ont été de plus en plus utilisés jusque dans les années 50[3, 11]. Depuis, leur utilisation a diminué de façon constante; ils sont actuellement très peu utilisés et il est même possible qu'ils ne le soient plus du tout.

Les chloronaphtalènes ont été utilisés aux États-Unis pendant les années 20 et les années 30 de même que pendant la Deuxième Guerre mondiale comme isolant électrique résistant à la chaleur entrant dans la fabrication de fils[11]. Cette utilisation, qui faisait surtout appel au penta- et à l'hexachloronaphtalène, a causé de graves problèmes de santé en milieu professionnel (voir Chapitre 5) de sorte que l'avènement de matières plastiques plus diversifiées et mieux adaptées a provoqué un déclin rapide, et probablement la fin, de l'utilisation de ces produits avant la fin des années 50[45].

Les chloronaphtalènes ont été, durant les années 40 et 50, utilisés comme additifs dans les lubrifiants haute pression (comme ceux utilisés, par exemple, dans les appareils de transformation en pastilles des provendes) et dans les agents de conservation du bois. Ces utilisations avaient cependant cessé à la fin des années 50, car plusieurs cas d'empoisonnement sérieux du bétail (hyperkératose bovine; voir Chapitre 5) avaient été liés à ces applications[5].

Les chloronaphtalènes (surtout, sinon exclusivement, des produits commerciaux contenant des naphtalènes de faible degré de chloration) ont été principalement utilisés pendant les années 60 et le début des années 70 comme diélectriques dans les condensateurs d'automobile, additifs à l'huile de carter de moteur pour la dissolution des gommes et du cambouis, matière première pour la production de colorants textiles, composés de bouchage en électroplacage et agents d'imprégnation des électrodes de carbone servant à la production du chlore[5]. L'augmentation des coûts, l'apparition de produits concurrentiels, le déplacement des marchés et la réglementation de plus en plus stricte touchant la santé et la sécurité au travail ont provoqué, au milieu des années 70, un déclin rapide de la production et de l'utilisation des chloronaphtalènes.

3.1.2 Utilisations des chloronaphtalènes

Les chloronaphtalènes industriels n'étaient pas des produits purs, mais des mélanges de mono- ou de polychloronaphtalènes. La gamme des produits commerciaux allait de substances très liquides à des cires dures fabriquées dans plusieurs pays sous différents noms de commerce (voir Tableau 3.1). Il est certain que les chloronaphtalènes ne sont plus produits commercialement aux États-Unis et au Royaume-Uni, et nous pensons qu'il en est de même dans le reste du monde, même si nous ne disposons pas d'informations précises à ce sujet.

Bien que les chloronaphtalènes ne soient plus produits pour utilisation commerciale en Amérique du Nord, les derniers produits et procédés pour lesquels ils ont été utilisés peuvent encore représenter une source de contamination de l'environnement. On trouvera donc au Tableau 3.2 un résumé de l'identité, de la composition approximative et des principales utilisations des chloronaphtalènes commerciaux dont on a signalé la production récente aux États-Unis. On trouve dans Dressler[11] une description plus détaillée de leurs utilisations:

> Des monochlorohaphtalènes et des mélanges de mono- et dichloro-naphtalènes ont été utilisés, ou recommandés, comme fluides de jauge résistant aux produits chimiques et comme agents d'étanchéité d'instruments, fluides d'échangeur de chaleur, solvants de haut point d'ébullition, dispersants de couleur, additifs d'huile moteur pour élimination des gommes et du cambouis et constituants de produits de

mise au point des moteurs. Le monochloronaphtalène a servi de matière première à la fabrication de colorants et comme agent de conservation du bois présentant des caractéristiques fongicides et insecticides, cette dernière utilisation est cependant tombée en désuétude aux États-Unis.

Les chloronaphtalènes à trois atomes de chlore ou plus ont servi pour l'imprégnation de condensateurs et l'enrobage par immersion de composantes électroniques ou automobiles et comme liants temporaires lors de la fabrication de composantes de céramique, agents de revêtement et d'imprégnation du papier, agents pour la fonte de précision d'alliages, composés de bouchage en électroplacage, additifs d'huiles de transmission et produits de coupe, agents pour ignifuger et isoler des fils et conducteurs électriques (par exemple, des mélanges bitumeux), scellants à l'épreuve de l'humidité et comme séparateurs dans les batteries. On a recommandé d'utiliser l'octachloronaphtalène comme additif aux mélanges réfrigérants pour le meulage et les huiles de coupe. Des mélanges de polychloronaphtalènes et de polyisobutylènes sont utilisés pour le masquage en électroplacage.

Les chloronaphtalènes ont pu, et pourraient, être utilisés à plusieurs autres fins.

Tableau 3.1 - Chloronaphtalènes du commerce[11, 46]

Pays	Compagnies	Noms commerciaux
États-Unis	Halochem Inc.[a]	N-oil, N-waxes
	Koppers Company Inc.[b]	Halowaxes
Royaume-Uni	Imperial Chemical Industries Ltd.[c]	Cires Seekay
Allemagne de l'Ouest	Bayers A.G.	Cires Nibren
France	Prodolec	Clonocire
Italie	Caffaro	Cerifal

a La firme Halochem était le seul fournisseur aux États-Unis en 1977 et est mentionnée dans un rapport récent[46] comme le seul producteur mondial. Il semble, au moment de la rédaction du présent rapport (1982), que cette firme ait mis fin à ses activités.

b La firme Koppers a cessé de fabriquer les Halowaxes en 1977[11].

c La Imperial Chemical Industries a cessé la fabrication des cires Seekay vers 1965[3].

NOTE Nous ne savons pas si les firmes Bayer, Prodolec et Caffaro produisent encore des chloronaphtalènes.

Tableau 3.2 - Caractéristiques des chloronaphtalènes commerciaux récemment fabriqués (vers 1977) aux États-Unis[46]

Firmes - produits		Teneur en chlore	Composition approximative	Utilisations
Halochem	Koppers			
Monochloro-naphtalène	Halowax 1031	22%	95% mono- 5% di-	Additifs d'huile moteur; utilisation textile brevetée
N-Oil 12	Halowax 1000[a]	26%	70% mono- 30% di-	Additifs d'huile moteur utilisation textile brevetée
N-Wax 34 (et 34S)	Halowax 1001[b] (et 1001S)	50%	7% di- 30% tri- 63% tétra-	Imprégnation diélectrique de condensateurs d'automobiles
N-Wax 43 (et 43B)	Halowax 1099[b] (et 1099B)	52%	2% di- 15% tri- 83% tétra-	Imprégnation diélectrique de condensateurs d'automobiles
N-Wax 45	Halowax 1013	56%	10% tri- 50% tétra- 40% penta-	Agents de bouchage en électroplacage; imprégnation des électrodes de carbone pour la production de chlore
N-Wax 56 (et 56B)	Halowax 1014	62%	20% tétra- 40% penta- 40% hexa-	Agents de bouchage en électroplacage; imprégnation des électrodes de carbone pour la production de chlore
N-Wax 80	Halowax 1051	70%	10% hepta- 90% octa-	Inconnue

NOTE Les compositions suivantes ont été signalées, en 1972, par la Koppers Company (communication de Kover[5]).

a) 60% mono-
40% di-

b) 10% di-
40% tri-
40% tétra-
10% penta-

Le dichloronaphtalène peut s'avérer utile comme composé de départ à la synthèse du poly(sulfure d'arylène) par réaction avec le soufre et le carbonate neutre de sodium anhydre[47]. On décrit dans un brevet américain la réaction de l'octachloronaphtalène avec l'hydroxyde de sodium en présence de diméthylsulfoxyde pour l'obtention de l'heptachloro-1-napthol, composé dont on affirme qu'il présente de bonnes caractéristiques fongicides, algicides et bactéricides[48]. On décrit dans un autre brevet américain, plus récent, l'utilisation du dichloronaphtalène (ou dichlorobenzène) contenant des hydroperoxydes comme additif au mazout; on affirme ici que la combustion est améliorée[49]. La réaction par condensation des octachloronaphtalènes avec le soufre, effectuée entre 315 et 400°C, permet d'obtenir du tétrachloronaphtobis-dithiole pouvant servir de colorant jaune pour les matières plastiques[50]. Le monochloronaphtalène peut être utilisé comme solvant dans la polymérisation des polyacrylates; il joue également un rôle de stabilisateur pendant la réaction de polymérisation[51].

Ces composés ont, de plus, certaines applications exclusives en laboratoire. Ainsi, la concentration de l'huile dans la chair des avocats est le critère réglementaire de la maturité des fruits et le 1-chloronaphtalène sert de solvant pour son extraction[52]. La variation du déplacement chimique en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire haute résolution du poly(méthacrylate de méthyle) qui apparaît lorsqu'on remplace le chloroforme deutéré utilisé comme solvant par un solvant aromatique, comme le 1-chloronaphtalène deutéré, permet d'obtenir des informations sur le comportement stéréochimique du polymère en solution[53]. Des études portant sur la catalyse en phase liquide homogène sur support inerte (par exemple l'alumine) ont fait appel au 1-chloronaphtalène comme composé modèle de la phase liquide; on a laissé entendre que ce composé pouvait être le meilleur support de catalyseur pour l'isomérisation du quadricyclène en norbornadiène[54]. Le monochloronaphtalène (isomère 1-chloro) a aussi été utilisé dans des systèmes photochimiques, comme agent facilitant l'étude du second état triplet du naphtalène[55] et comme composé permettant d'obtenir un Q-switch avec un laser à rubis[56]. (On attribue ce dernier phénomène à un accroissement de la réflectivité du liquide, pendant l'évolution de l'impulsion laser, dû à la formation, dans le liquide, d'une modulation périodique de l'indice de réfraction causée par l'action d'ondes stationnaires[56].)

Ces applications des chloronaphtalènes ne portent pas à croire qu'il y aura accroissement de leur utilisation commerciale, mais illustrent bien la diversité de leurs applications mineures.

Tableau 3.3 - Production des chloronaphtalènes aux États-Unis

Année	Production totale	Degrés de chloration			Références	Remarques
		mono-	di-, tri-, tétra-	Plus élevé*		
1956	3200 t	Non disponible			(5)	
1972	< 2270 t	< 457 t	< 1551 t	<262 t	(5,46)	Données estimées à partir des références indiquées elles-mêmes fournies par la Koppers Company
1978	< 68 t	< 22 t	< 45 t	< 1 t	(45)	Données obtenues de la Halochem** par la EPA
1979	< 270 t	< 54 t	< 203 t	< 13 t	(45)	Estimations du marché prévu pour 1979; transmises à l'EPA par la Halochem**

*Surtout des pentachloronaphtalènes.
**Une firme qui semble avoir cessé ses activités.

Tableau 3.4 - Utilisations des naphtalènes chlorés aux États-Unis en 1972[5]

Halowax	% des isomères chlorés	% du marché* (1972)	Utilisations
1000 1031	60% mono- 40% di- 95% mono- 5% di-	15-18%	Additifs d'huile moteur pour dissoudre le cambouis et les dépôts
1000 1031	60% mono- 40% di- 95% mono- 5% di-	10%	Utilisation textile brevetée
1001 1099	10% di- 40% tri- 40% tetra- 10% penta-	65-66%	Agent d'imprégnation des condensateurs d'automobiles
1013 1014	10% tri- 50% tetra- 40% penta- 20% tetra- 40% penta- 40% hexa-	8%	Surtout comme agents de bouchage en électroplacage, et aussi comme agent d'imprégnation des électrodes utilisées pour la production de chlore
1051	10% hepta- 90% octa-	0,5%	Inconnue

*Basé sur un marché de moins de 2,27 x 10^9 g (5 millions de livres).

3.1.3 Production récente des chloronaphtalènes

On dispose de peu de documentation sur la production et le marché des chloronaphtalènes. Les renseignements les plus complets proviennent d'études portant sur les effets environnementaux nocifs des chloronaphtalènes effectuées par l'Environnemental Protection Agency des États-Unis[5, 45, 46]. Les données relatives à la production de chloronaphtalènes aux États-Unis au cours des 25 dernières années, présentées au Tableau 3.3, proviennent de ces études.

On note dans ce tableau que la production américaine des chloronaphtalènes a décliné de façon très importante au milieu des années 70. Un déclin similaire s'est probablement produit dans d'autres pays. Ainsi, on a signalé que la production de chloronaphtalènes en Allemagne de l'Ouest était d'environ 75 000 tonnes en 1972, une valeur considérablement supérieure à la production américaine[57], mais on indique dans une publication plus récente que "le marché mondial total actuel (1976) des NPC (naphtalènes polychlorés) a été estimé à ... probablement moins de 800 tonnes"[58]. Ce déclin correspond probablement à la chute de la production et de l'utilisation des biphényles polychlorés (utilisés de façon analogue et en beaucoup plus grande quantité que les chloronaphtalènes[5]) notés pendant la même période et ayant pour cause la crainte de conséquences graves pour la santé et la réglementation stricte adoptée par la plupart des pays. Ainsi, le Canada bannissait, à l'exception de quelques utilisations strictement définies et réglementées, l'utilisation des biphényles polychlorés en 1977[59].

La seule description détaillée du marché des naphtalènes chlorés dont nous disposons est une ventilation du marché américain de 1972 fournie par la Koppers Company à l'Environmental Protection Agency, des États-Unis[5]. Comme on peut le voir au Tableau 3.4, le marché le plus important (65 à 66% était celui des composés diélectriques utilisés dans les condensateurs d'automobiles, venaient ensuite les additifs pour les huiles moteurs, la fabrication de colorants textiles brevetés et les produits de bouchage en électroplacage.

3.2 Utilisation des chloronaphtalènes au Canada

En 1980 paraissait dans la Gazette du Canada un avis selon lequel toute firme ayant fabriqué, importé, utilisé ou vendu des chloronaphtalènes au Canada, en quantités supérieures à 1 kg en 1979, ou prévoyant le faire en 1980 ou en 1981, devait signaler ces quantités au Service de protection de l'environnement d'Environnement Canada[60]. Personne n'a répondu à cet appel et une enquête de suivi portant sur 350

sociétés de produits chimiques faite par le Ministère a aussi donné des résultats négatifs[61]. Les chloronaphtalènes ne sont donc pas, en tant que tels, utilisés ou produits en quantités commerciales au Canada. De plus, des fonctionnaires du gouvernement fédéral nous ont indiqué que, depuis au moins 1970, des chloronaphtalènes n'ont pas été importés en quantités suffisamment importantes comme produits chimiques identifiables pour qu'on leur attribue une catégorie d'enregistrement à l'importation qui leur soit propre[63]. En outre, à notre connaissance, aucun n'a été fabriqué au Canada, du moins au cours des deux dernières décennies. Il est donc logique de supposer que les chloronaphtalènes parvenus au Canada sont, dans une large mesure, entrés sous forme d'importations "non décelés" (c'est-à-dire comme constituants de produits manufacturés) en quantité indéterminée, mais probablement faible.

Il est nécessaire, pour obtenir un aperçu des quantités de chloronaphtalènes qui ont pu être présentes dans les produits utilisés au Canada, de supposer des modes d'utilisation semblables à ceux existant aux États-Unis. Une deuxième supposition, à savoir que le marché canadien correspondait à environ 10 pour cent du marché américain, nous permet de déduire la situation présentée au Tableau 3.5. Une partie importante des 227 tonnes au moins que l'on estime avoir été importées au Canada en 1972, se présentait probablement sous forme de produits finis ou semi-finis. La quantité totale de chloronaphtalènes importés au Canada en 1978 devait être inférieure à 7 tonnes, et actuellement (1982), il semble qu'elle soit faible ou nulle. Les informations, présentées plus loin, qui nous ont été communiquées par des représentants de l'industrie canadienne, permettent d'améliorer quelque peu ce tableau très incomplet de la situation des chloronaphtalènes au Canada.

Un représentant de la General Motors du Canada nous a signalé que les condensateurs des automobiles de cette firme contenaient, jusqu'au début des années 70, des chloronaphtalènes. Le papier diélectrique imprégné de chloronaphtalènes a ensuite été remplacé par une pellicule de Mylar®. Les condensateurs imprégnés de chloronaphtalènes étaient fabriqués aux États-Unis. Il a aussi mentionné que l'on avait mis fin, il y a dix ou quinze ans, à l'utilisation des chloronaphtalènes comme additifs d'huile moteur, ces composés provoquant le grippage des valves et des segments de piston par dépôts de carbone. Les huiles de transmission de la General Motors n'ont jamais contenu de chloronaphtalènes[63].

Les chloronaphtalènes n'ont jamais été utilisés pour les condensateurs de transmission électrique pour lesquels on utilisait les biphényles polychlorés, maintenant remplacés par des biphényles d'isopropyle. Un représentant d'un fabriquant

canadien de petits condensateurs (par exemple ceux servant au démarrage des moteurs électriques et des lampes fluorescentes) a mentionné que sa firme n'avait jamais utilisé des chloronaphtalènes pour l'imprégnation des condensateurs en papier, mais plutôt une huile minérale(64).

Un représentant de la Dow chemical Canada Inc. a mentionné que les anodes de carbone utilisées dans l'usine de production de chlore étaient importées des États-Unis et ne contenaient pas de chloronaphtalènes. Il n'a cependant pu préciser si ces anodes en avaient déjà contenus(65).

Les colorants textiles ne sont pas fabriqués au Canada, mais des pigments le sont(66). On aurait cependant importé des préparations de colorants textiles ayant pu contenir des chloronaphtalènes.

On ne trouve pas mention de chloronaphtalènes dans les catalogues de deux des plus importants fournisseurs de produits chimiques commerciaux au Canada. Un représentant d'une de ces firmes nous a dit que sa compagnie n'a pas fait la vente de ces composés pendant les 25 années où il a été à son service(67).

Tableau 3.5 - Quantités annuelles estimées de chloronaphtalènes utilisés au Canada*

Utilisations	Année		
	1972	1978	1982
Condensateurs d'automobiles	< 150 t	N/D	Aucun
Additifs d'huile moteur	< 37 t	N/D	Aucun
Colorants textiles	< 22 t	N/D	Aucun
Composés de bouchage en électroplacage	< 17 t	N/D	Aucun
Inconnue	< 1 t	N/D	Aucun
Quantité totale	< 227 t	< 7 t	Aucun

*Estimations correspondant à 10 pour cent des quantités utilisées aux États-Unis (provenant de données présentées aux Tableaux 3.3 et 3.4).

N/D Informations de base non disponibles.

4. LES CHLORONAPHTALÈNES DANS L'ENVIRONNEMENT

Très peu de travaux systématiques ont été effectués sur le rejet, le transport et le devenir des chloronaphtalènes dans l'environnement; nous ne disposons que d'informations très fragmentaires. On détecte cependant des chloronaphtalènes dans des échantillons prélevés dans l'environnement; on en trouve dans le biote, le sol, les sédiments aquatiques et dans l'atmosphère autour des installations de fabrication des chloronaphtalènes. Il est nécessaire, pour savoir dans quelle mesure la population canadienne pourrait être affectée, de connaître les endroits où pourraient se trouver ces composés ainsi que leur degré de persistance.

4.1 Sources

La plus importante application des chloronaphtalènes au cours des années 70 a été leur utilisation comme agent diélectrique dans des petits condensateurs, surtout ceux utilisés dans les systèmes d'allumage des automobiles. Ces petits condensateurs étant généralement changés lors de la mise au point du moteur, les décharges de déchets solides pourraient bien être devenues de petits réservoirs de pollution par les chloronaphtalènes. Les effluents des ateliers de teinture de textile et d'électroplacage pourraient aussi contenir des chloronaphtalènes, et, par conséquent, ces composés peuvent avoir été introduits dans les boues résiduaires.

Des expériences de laboratoire ont permis de démontrer que des chloronaphtalènes pourraient être formés à partir du naphtalène (un polluant aquatique connu) dans des conditions semblables à celles utilisées pour la désinfection des eaux de boisson et des eaux résiduaires; cette observation soulève la possibilité que le traitement de l'eau soit une source continue de chloronaphtalènes dans l'environnement[68]. Lors de ces expériences, on a traité à la température ambiante avec de l'hypochlorite de sodium des solutions aqueuses de 10 ppm ou 500 ppm de naphtalène dont le pH avait été ajusté avec de l'acide chlorhydrique. Il s'est avéré que la quantité de naphtalènes chlorés et le degré de chloration augmentaient à mesure que le pH de la solution diminuait.

On a signalé la présence de traces de chloronaphtalènes dans les cendres volantes d'incinérateurs municipaux d'importants centres urbains au Canada (sud de l'Ontario), dans les Pays-Bas et au Japon[69]. Toutefois, cette communication ne précise ni la quantité de chloronaphtalènes récupérés ni leur source. (Les mono-, penta- et hexachloronaphtalènes comptaient parmi le nombre très important de composés organiques décelés.)

Des chloronaphtalènes ont aussi été identifiés comme contaminants dans les biphényles polychlorés (PCB) du commerce[39, 70]. Les quantités décelées étaient cependant très faibles, moins d'environ 0,05 pour cent (rapport molaire) selon une étude[70]. Étant donné la présence généralisée des PCB dans l'environnement et leur utilisation continue, bien que réglementée, ces produits peuvent être considérés comme une source environnementale de chloronaphtalènes. Ainsi, on a trouvé des traces de chloronaphtalènes dans des échantillons de tissus humains où l'on avait décelé des PCB (voir plus loin).

4.2 Teneurs dans l'environnement

Comme nous l'avons souligné au Chapitre 2, les techniques analytiques permettant de distinguer les chloronaphtalènes des autres polluants organiques chlorés, comme les pesticides organochlorés et les biphényles polychlorés, n'ont été élaborées que durant la dernière décennie. Cette période coïncide aussi avec une diminution extrêmement importante de l'utilisation de ces composés. On a effectué très peu de surveillance systématique des chloronaphtalènes et la plus grande partie des données connues sur leurs teneurs dans l'environnement viennent d'enquêtes portant sur la dispersion d'autres polluants organochlorés, surtout les biphényles polychlorés.

4.2.1 Teneurs dans les environs des sources connues

En 1976, l'Environmental Protection Agency des États-Unis a commandé une enquête sur les teneurs en chloronaphtalènes observées dans des échantillons biologiques et de sols prélevés dans les environs de la seule usine de fabrication de ces composés aux États-Unis et dans les environs des installations des plus importants utilisateurs, surtout des fabricants de condensateurs[19]. Les plus importants résultats obtenus lors de cette enquête sont présentés au Tableau 4.1. Les échantillons ont été prélevés en des points situés le long de transects orthogonaux couvrant l'emplacement des usines dans un rayon pouvant atteindre 2 ou 3 km autour de l'usine même. L'analyse des chloronaphtalènes présents dans les échantillons a été effectuée par spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse. (Les détails des méthodes analytiques utilisées ont déjà été présentés dans la Section 2.4).

Des concentrations dans l'air (parfois supérieures à 1 $\mu g/m^3$) ont été déterminées à partir d'échantillons prélevés en une période de 24 heures. Les teneurs mesurées dépendaient fortement de la vitesse et de la direction du vent. Les échantillons de sol (5 cm de diamètre sur 15 à 20 cm de longueur) ont été prélevés à deux endroits ("près" et "loin") le long de chaque bras des transects. De plus, on a

prélevé des échantillons de sols de façon aléatoire dans les endroits que l'on soupçonnait être contaminés, comme des sites d'enfouissement sanitaire et des décharges. Les concentrations notées variaient de non décelables à 1 ppb*. Les échantillons d'eau ont été prélevés en amont et en aval sous forme d'échantillons composés de 24 heures ou, dans certains cas, d'échantillons uniques aléatoires. La gamme des concentrations allait de non décelable à des valeurs de l'ordre de ppb.

Comme on pouvait s'y attendre, les teneurs en chloronaphtalènes des échantillons prélevés dans les environs des installations du producteur étaient généralement beaucoup plus élevées que celles notées dans les environs des installations des utilisateurs.

On a, en plus de l'analyse d'un grand nombre de prélèvements des milieux atmosphérique, terrestre et aquatique, analysé deux échantillons de biote, un poisson mort et quelques pommes, trouvés dans les environs de l'usine de production des chloronaphtalènes. Ces deux échantillons étaient contaminés par des chloronaphtalènes. On n'a pas tenté de vérifier si ces échantillons étaient représentatifs du biote en général, mais leur contamination indique que les chloronaphtalènes peuvent très bien s'introduire dans la chaîne alimentaire à partir de l'environnement.

4.2.2 Teneurs dans l'environnement général

Si nous disposons d'une grande quantité d'informations sur la dispersion des biphényles polychlorés dans l'environnement mondial, ce n'est cependant pas le cas pour les chloronaphtalènes. Mais comme on peut le voir au Tableau 4.2, des chloronaphtalènes ont été détectés, à des concentrations de l'ordre de quelques ppb, dans plusieurs parties du monde. Ils étaient alors généralement associés aux biphényles polychlorés, mais en concentrations beaucoup plus faibles que ces derniers.

4.3 Transport et devenir dans l'environnement

Les données présentées dans la section précédente indiquent que des chloronaphtalènes ont été rejetés dans l'environnement et qu'ils pourraient s'y disperser. Ces données ont trait à des observations et nous ne disposons pas, de façon générale, d'information permettant d'établir des modèles et de prévoir le comportement des chloronaphtalènes dans l'environnement. Nous présentons plus loin les informations fragmentaires que nous possédons relativement au transport, à la dégradation et au devenir des chloronaphtalènes dans l'environnement.

---

*ppb = parties par milliard

Tableau 4.1 - Teneurs en chloronaphtalènes obtenues dans les environs des installations d'un fabricant et de deux utilisateurs de ces produits aux États-Unis[19, 20]

Emplacements	Échantillons	Teneurs moyennes (gamme)	Remarques
Koppers	Air	150 (25 à 450) ng/m^3 1400 (120 à 2900) ng/m^3	Échantillonnage effectué en deux jours. Les résultats dépendent fortement de la direction et de la vitesse du vent.
	Sol	940 (130 à 2300) µg/kg	Il semble qu'un des points de prélèvement ait été situé sur les lieux d'une décharge autrefois utilisée par la Koppers.
	Eau	Traces	Seuil de détection: 0,2 µg/L.
	Poisson	39 µg/kg	L'échantillon est un poisson trouvé mort dans un cours d'eau près de l'usine. On ne sait pas si les PCN décelés ont été ingérés ou absorbés avant ou après la mort du poisson.
	Pommes	90 µg/kg	L'échantillon est composé d'une douzaine de pommes recueillies sur le sol près d'une ferme située à environ 1 km de l'usine.
General Electric	Air	3,1 (n.d. à 7,3) ng/m^3 1,2 (n.d. à 3,9) ng/m^3	Les prélèvements ont été effectués en deux jours. Les résultats varient fortement en fonction de la vitesse et de la direction du vent.
	Sol	2 (n.d. à 7,3) µg/kg	De trois à cinq échantillons pour chacun des huit points de prélèvement.
	Eau	0,6 µg/L 5,5 µg/L	Deux échantillons: un en amont et un en aval.
Cornell Dublier	Air	19 (9,8 à 31) ng/m^3 17 (9,8 à 33) ng/m^3	Un échantillon pour chacun des deux jours de prélèvement.
	Sol	240 (n.d. à 470) µg/kg	Trois échantillons pour chacun des huit points de prélèvement.
	Eau	n.d. 0,6 µg/L	Deux échantillons: un en aval et un en amont.

n.d.: non décelable: seuils de détection: 0,3 ng/m^3 pour l'air, 0,5 µg/kg pour le sol et 0,2 µg/L pour l'eau.

Emplacements: Koppers Chemical and Coatings Company, Bridgeville, PA.
General Electric Company, Fort Edward, NY.
Cornell Dublier Electronics Company, Sanford, NC.

Notes: On trouvera à la référence (19) le détail du protocole d'échantillonnage et des résultats analytiques. Les teneurs et les gammes présentées dans le tableau sont celles fournies par les auteurs de la référence (20). D'une façon générale, les teneurs en chloronaphtalènes diminuent en fonction de la distance par rapport aux installations. Les prélèvements ont été effectués en 1976.

Tableau 4.2 - Résumé des teneurs de chloronaphtalènes dans l'environnement général

Années	Emplacements	Types d'échantillons	Teneurs	Remarques	Références
ÉCHANTILLON DE SOL					
1972	Fossé de drainage (sud de la Floride, É.-U.)	Matières en suspension dans l'eau	1250 à 5000 µg/kg; 5,7 µg/L	Mélange de PCN. La source de contamination était probablement un hangar de révision des avions situé tout près.	(5, 71)
1974	Rivière Guadalupe (baie de San Francisco, É.-U.)	Sédiments	55 µg/kg	On a recherché la présence d'hydrocarbures chlorés en 26 endroits de la baie de San Francisco. C'est le seul endroit où l'on a décelé des PCN; leur concentration était telle que le pic chromatographique des PCB était obscurci par celui des PCN.	(72)
1976	Japon (emplacement non précisé)	Sédiments	Détecté	Échantillons prélevés dans les environs d'une usine de transformation de l'huile de transformateurs usagés. Aucun seuil de détection n'est signalé, on indique seulement la présence "d'une très petite quantité de résidus de PCN dans les sédiments".	(73)
1979	Lac Michigan, (Waukegan, IL, É.-U.)	Sédiments	Détecté	Aucun seuil de détection n'est signalé. Le penta- et l'hexachloronaphtalène ont été les seuls PCN décelés.	(74)
1979	Rivière Severn (É.-U.)	Sédiments	* * *	Seuil de détection des PCN d'environ 200 ppb.	(75)

Tableau 4.2 - Résumé des teneurs de chloronaphtalènes dans l'environnement général (Suite)

Années	Emplacements	Types d'échantillons	Teneurs	Remarques	Références
ÉCHANTILLONS BIOLOGIQUES					
1970 à 1977	Divers cours d'eau	Tissus de poisson	Décelé	Treize échantillons de diverses espèces de poissons d'eau douce. Tous contenaient des PCN, de tétra- à hexachloronaphtalène.	(29, 74)
1979	Fleuve Hudson (New York, É.-U.)	Tortue	Décelé	Le pentachloronaphtalène était le seul PCN présent.	(29, 74)
1979	Mer Baltique	Phoque	* * *	Seuil de détection non précisé.	(29, 74)
1975 à 1976	Côte tyrrhénienne de l'Italie	Foie de goéland	62 500 ppb, 700 ppb	Présence de PCN chez 2 des 5 goélands. Des trois réservoirs possibles étudiés (tissus adipeux, foie, plume) les PCN n'étaient présents que dans le foie. Les teneurs sont exprimées en poids humide de tissus.	(76)
1980	Sud-ouest de l'Angleterre	Rapaces foie muscles reins	 30 à 510 ppb 40 à 490 ppb 340 à 1500 ppb	Les teneurs sont exprimées en poids sec de tissu. Les prélèvements ont porté sur trois espèces: crécerelle (5), épervier d'Europe (1), effrai (1).	(30)
1979	Japon (emplacement non précisé)	Tissus adipeux humains	2,8 à 16,9 ppb	Échantillons de tissu prélevé sur 10 cadavres (8 hommes et 2 femmes) dont l'âge variait de 25 à 73 ans. Présence de chloronaphtalènes de degrés de chloration allant de tri- à hexa.	(27)
1981	États-Unis	Lait de femme	* * *	Seuil de détection de 20 à 100 ppb.	(77)

* * * On a recherché la présence des chloronaphtalènes, mais aucun n'a été décelé aux seuils de détection indiqués.

4.3.1 Transport

Les propriétés qui font l'utilité commerciale des chloronaphtalènes, à savoir leur stabilité et leur solubilité négligeable dans l'eau, en limitent aussi la dispersion rapide dans l'environnement. Les chloronaphtalènes peuvent se déplacer à l'intérieur des systèmes atmosphérique et aquatique et, peut-être, passer d'un système à l'autre. Le transport de quantités importantes par le biote est théoriquement possible, mais étant donné les faibles concentrations de chloronaphtalènes dans l'environnement, cette possibilité est négligeable.

4.3.1.1 Dispersion atmosphérique

La volatilité des chloronaphtalènes est faible à la température ambiante et diminue avec l'importance de la chloration[5]. Nous savons cependant que des vapeurs de chloronaphtalènes ont contaminé l'air ambiant d'ateliers de fabrication où l'on utilisait ces composés à chaud; ces vapeurs ont d'ailleurs été la cause de maladies professionnelles (voir Chapitre 5). La ventilation des lieux de travail aurait eu pour effet de rejeter les vapeurs dans l'air extérieur. Les chloronaphtalènes étant sous forme solide à la température ambiante (ou sous forme d'un liquide de faible volatilité dans le cas du 1-chloronaphtalène), ces composés auraient été transportés sous forme de particules finement divisées. Au niveau du globe, la dispersion atmosphérique à partir de sources ponctuelles terrestres serait donc un phénomène très localisé.

4.3.1.2 Transport par l'eau

La solubilité signalée des chloronaphtalènes dans l'eau est extrêmement faible[5] et, comme nous l'avons déjà mentionné à la Section 2.3.2, la solubilité de la majorité d'entre eux est de l'ordre de ppb. Ils sont cependant solubles dans la plupart des solvants organiques et l'on a émis l'hypothèse que les chloronaphtalènes seraient plus facilement adsorbés par les particules organiques se trouvant dans les eaux naturelles et que cette adsorbtion pourrait être un mécanisme important de transport[14]. Cette hypothèse semble être appuyée par les données présentées aux Tableaux 4-1 et 4-2 indiquant que la majorité des chloronaphtalènes décelés dans les échantillons aquatiques se trouvaient dans les sédiments, mais ce phénomène pourrait s'expliquer uniquement par le fait que les chloronaphtalènes sont plus denses que l'eau. Erickson et collaborateurs ont soutenu que les résultats de leur échantillonnage environnemental autour des installations des producteurs et des utilisateurs de chloronaphtalènes (voir Tableau 4-1) indiquaient que le transport, sur une distance appréciable, des chloronaphtalènes par l'eau était peu important étant donné la faible solubilité de ces composés[19].

Plusieurs modèles ont été élaborés afin d'expliquer le fait que les polluants organiques de faible pression de vapeur et de faible solubilité dans l'eau (comme le DDT) disparaissaient rapidement des plans d'eau par volatilisation[78-80]. Bien que le principe de la "codistillation" sur lequel reposent ces modèles ait été mis en doute[81], on a utilisé avec un certain succès les formules essentiellement empiriques dérivées de ces modèles pour prévoir le transport de polluants très peu solubles depuis des plans d'eau jusqu'à l'atmosphère. L'utilisation de ces formules suppose cependant que l'on connaisse la solubilité dans l'eau et la pression de vapeur des polluants, données qui font défaut dans le cas des chloronaphtalènes. On peut donc dire très peu de chose sur le transfert des chloronaphtalènes de l'eau vers l'atmosphère, si ce n'est qu'il a probablement lieu, étant donné l'analogie qui existe entre ces composés et d'autres polluants insolubles dans l'eau. Une expérience en laboratoire portant sur le 2,2'-di-chlorobiphényle, composé semblable aux chloronaphtalènes, a montré qu'environ 20 pour cent du biphényle (concentration de départ de 98 ppb) était extrait de l'eau dont la température variait de 0 à 2°C en présence d'air à 25°C et d'une humidité relative de 36 pour cent[81]. Ces données portent à croire qu'il pourrait y avoir un transfert dans des conditions naturelles.

4.3.2 Dégradation

Les chloronaphtalènes sont physiquement stables et chimiquement inertes. Ces composés résistent à la plupart des acides et des bases et sont difficiles à déchlorer[5]. On pourrait donc s'attendre à ce qu'ils soient relativement persistants dans le milieu naturel. Peu d'études ont cependant porté sur les caractéristiques de la dégradation de ces composés en milieu naturel, de sorte que leur comportement probable dans l'environnement a dû être déduit en grande partie de l'étude en laboratoire de leurs réactions.

4.3.2.1 Hydrolyse

Les chloronaphtalènes ne devraient pas s'hydrolyser dans l'eau, surtout aux pH des plans d'eau naturels. Il ne devrait pas y avoir attaque par les ions d'hydrogène ou hydroxyle, dans les conditions plutôt douces du milieu naturel, étant donné la stabilité liée à la structure aromatique du noyau naphtalène.

4.3.2.2 Photolyse

Les chloronaphtalènes présentent une adsorption modérée correspondant à la région de 300 nm. Les réactions photochimiques se produisant dans cette région du spectre ont été étudiées de façon approfondie par Ruzo et collaborateurs[82-84].

Par exemple, dans une solution contenant du méthanol, la déchloration et la dimérisation ont été les principales réactions notées; on a aussi décelé de petites quantités (< 2 pour cent) de naphtalènes méthoxylés[82]. L'importante variation du rapport entre les produits de déchloration et les binaphtyles notée pour les mono-, di-, tri- et tétrachloronaphtalènes est indicatrice d'un effet marqué des substituants. D'une façon générale, on obtenait de plus grandes quantités de produits déchlorés avec les chloronaphtalènes à substitution vicinale ou de type péri, les chloronaphtalènes non modifiés donnant surtout des dimères. Ainsi, dans le cas du 1,8-dichloronaphtalène, on a obtenu une proportion anormalement élevée de produits de déchloration et noté une vitesse de réaction relative importante (environ 9 fois plus rapide que celle de l'isomère-1,4). De même, la vitesse de réaction du 1,3,5,8-tétrachloronaphtalène s'est avérée plus grande, dans un rapport semblable, que celle de son isomère 1,2,3,4. Ces chercheurs ont émis l'hypothèse que la vitesse et les produits de réaction étaient fonction d'empêchements d'ordre électronique et stérique. Le 1,8-dichloronaphtalène est l'un des rares chloronaphtalènes chez qui la stabilisation du diradical triplet (produit initial de la photolyse) aux dépens des deux atomes de chlore est impossible. On a émis l'hypothèse que la stabilisation par résonance du diradical triplet, chez les composés les plus chlorés, pouvait expliquer les vitesses de réaction plus lentes notées pour ces derniers.

En solution aqueuse d'acétonitrile, solvant acceptable comme modèle de la photochimie en milieu naturel, les principaux produits de dégradation photochimique du 1-chloronaphtalène étaient le chlorobiphényle, le 1-naphtol et un dimère hydroxylé[83]. En présence d'oxygène, le principal produit était le naphtol, la formation du dimère étant largement diminuée. On a démontré, lors d'une étude visant à identifier le mécanisme de cette photolyse, que la présence de donneurs d'électrons (triéthylamine et 1,3-cyclohexadiène) stimulait la réduction photochimique du 1-chloronaphtalène en naphtalène et que celle-ci était due à un mécanisme de transfert de charges. En l'absence de ces donneurs d'électrons, le 1-chloronaphtalène agissait comme la molécule donneuse et il y avait formation de biaryle par l'intermédiaire d'excimères[84].

On a démontré que l'irradiation du 2,3-dichloronaphtalène, en solution dans du méthanol, par le rayonnement solaire, donnait les mêmes produits que ceux de la photolyse effectuée à 300 nm[82]. De plus l'irradiation solaire de Halowax 1014, du 1,5-dichloronaphtalène et du 2-chloronaphtalène présents sous forme de pellicules solides sur du quartz ne permettait d'obtenir qu'un polymère insoluble dans les solvants organiques. On a indiqué que la formation d'une telle substance polymérisée n'était

pas étonnante étant donné que les réactions photochimiques en solution favorisaient la production de radicaux[82].

En résumé, ces chercheurs sont d'avis que les réactions photochimiques jouent un rôle mineur dans la dégradation de ces composés dans l'environnement, parce que le rayonnement solaire présent dans l'écosystème contient les longueurs d'onde appropriées[85]. Ces auteurs ont de plus émis l'hypothèse que la dégradation photochimique des chloronaphtalènes dans l'environnement pouvait s'avérer plus efficace que la dégradation biologique[82].

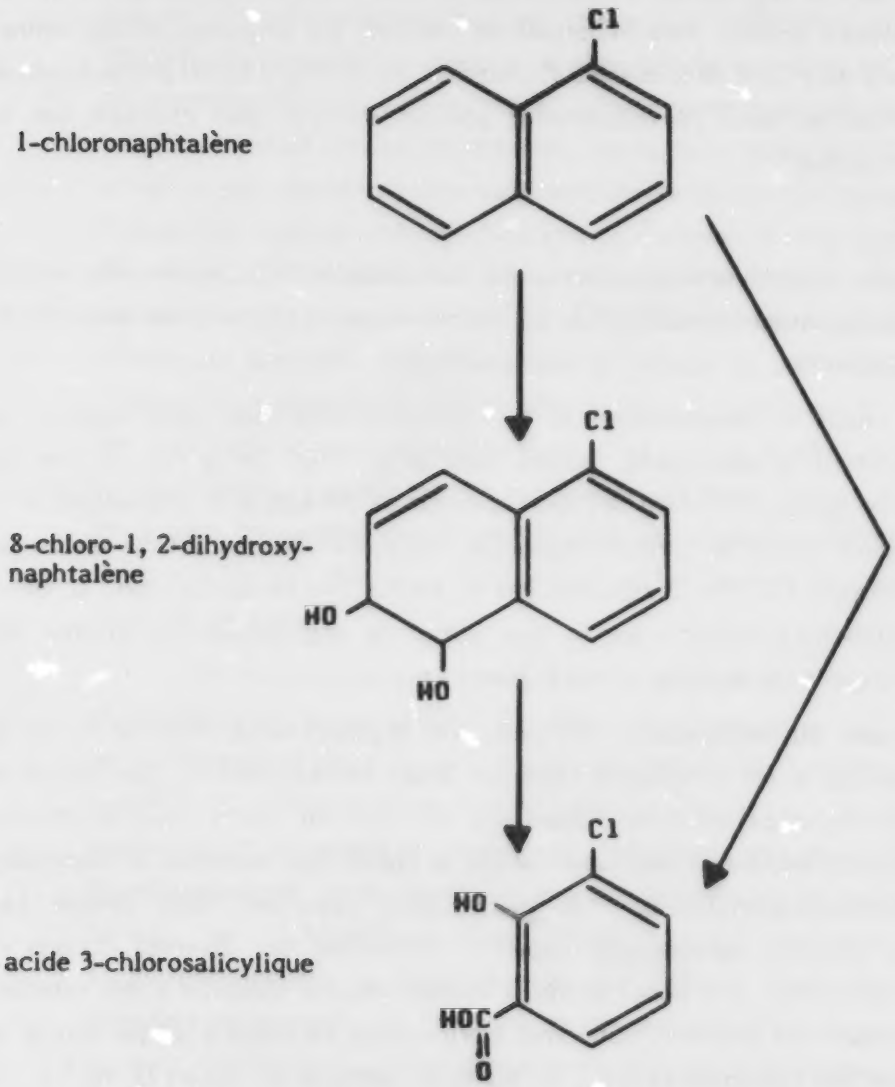
4.3.2.3 Biodégradation

Seuls les monochloronaphtalènes ont fait l'objet d'études de dégradation biologique dans l'environnement[86, 87]; les bactéries ont été les seuls organismes utilisés dans ces études.

On a étudié le métabolisme du 1-chloronaphtalène chez deux espèces de bactéries, dégradant le naphtalène, isolées dans le sol[86]. On a fait croître les bactéries dans un milieu contenant des sels minéraux de pH 6,9; le 1-chloronaphtalène constituait la seule source de carbone organique. Deux métabolites ont été isolés: le 8-chloro-1, 2-dihydro-1,2-dihydroxynaphtalène et l'acide 3-chlorosalicylique. L'obtention de ces métabolites démontre que le site initial de dégradation bactérienne est l'anneau ne contenant pas de chlore (voir Figure 4.1).

La vitesse du métabolisme des polluants organochlorés, dont le 1- et le 2-chloronaphtalène, a été évaluée à l'aide de boues résiduaires[87]. Les bactéries présentes dans ces boues ont tout d'abord été activées par l'adjonction de l'hydrocarbure de départ, c'est-à-dire non substitué par le chlore (par exemple, le naphtalène pour les monochloronaphtalènes). On voulait ainsi favoriser, dans chaque cas, l'apparition de souches bactériennes capables d'assimiler les diverses classes de polluants organochlorés. Les boues activées étaient ensuite ajoutées à des solutions aqueuses contenant des matières nutritives inorganiques et, comme unique source de carbone, chacun des composés étudiés, ou des hydrocarbures de départ (1 mg/L). La métabolisation du substrat organique a été contrôlée en mesurant la variation de la demande chimique d'oxygène en fonction du temps. On a montré que le naphtalène était métabolisé plus rapidement que le 1- ou le 2-chloronaphtalène, la métabolisation de l'isomère 2- étant légèrement plus rapide que celle de l'isomère 1-. Des essais semblables ont permis de démontrer que le benzène et le naphtalène étaient métabolisés

Figure 4.1 - Mode possible de dégradation du 1-chloronaphtalène par les bactéries du sol*



*D'après un diagramme présenté par Kover[5]

à une vitesse similaire, tandis que les chlorobenzènes (1-chlorobenzène et 1, 2, 4-trichlorobenzène) étaient métabolisés beaucoup plus lentement que les chloronaphtalènes. On a aussi noté que le trichlorobenzène était métabolisé plus lentement que le monochlorobenzène.

Les résultats de ces deux études de la dégradation microbienne indiquent que: (1) les naphtalènes chlorés résistent mieux à la biodégradation que le naphtalène (un composé facilement biodégradable); (2) plus le degré de chloration de chloronaphtalènes est élevé, plus leur biodégradation est lente; et (3) les chloronaphtalènes possédant des atomes de chlore sur les deux anneaux pourraient mieux résister à la dégradation biologique que ceux dont les atomes de chlore ne se situent que sur un seul anneau. Il est très probable que les chloronaphtalènes, comme les autres polluants organochlorés, soient relativement résistants à la biodégradation en milieu naturel.

4.3.3 Réservoirs naturels

Les chloronaphtalènes, peu solubles dans l'eau mais solubles dans la plupart des solvants organiques, devraient tendre à se concentrer dans les sols et les sédiments. On peut aussi s'attendre à une bioconcentration de ces composés si l'on suppose l'existence d'un transfert biologique. On n'a cependant effectué aucune étude de quantification systématique de ces effets de concentration.

Le coefficient de partage octonal/eau est l'un des paramètres physiques utilisé pour prévoir la concentration de polluants organiques dans l'environnement. On ne trouve malheureusement pas dans la littérature de valeurs expérimentales de ce coefficient pour les chloronaphtalènes. Des coefficients de partage octanol/eau ont cependant été calculés pour les chloronaphtalènes; les valeurs prévues vont de 10^4 pour les monochloronaphtalènes à environ 10^9 pour l'octachloronaphtalène[45]*. De telles valeurs indiquent une capacité moyenne de concentration dans les sols et les sédiments, de même que dans le biote.

De fait, les données de surveillance environnementale présentées aux Tableaux 4.1 et 4.2 indiquent une tendance à la concentration dans les sédiments et le biote pour ces composés. Cependant, il serait nécessaire de disposer d'études

*Il faut souligner que ces valeurs ont été établies par interpolation à partir des coefficients de partage octanol/eau du monochloronaphtalène et de l'octachloronaphtalène qui avaient eux-mêmes été calculés, et non mesurés expérimentalement, à l'aide de la méthode décrite par Hansch et Leo[88]. Cette approche est loin d'être satisfaisante, mais elle permet, en l'absence de données expérimentales, d'obtenir des valeurs qui donnent une idée générale du comportement possible de ces composés dans l'environnement.

beaucoup plus détaillées et systématiques, effectuées tant en laboratoire que sur le terrain, pour analyser quantitativement le comportement des chloronaphtalènes dans ces réservoirs environnementaux potentiels. Étant donné que ces composés ne semblent plus utilisés au Canada, ces études risquent de présenter un intérêt plus théorique que pratique.

4.4 Exposition des Canadiens aux chloronaphtalènes

Les informations présentées dans ce chapitre et le chapitre précédent portent à croire que l'exposition actuelle de la population canadienne aux chloronaphtalènes est extrêmement faible: ces composés ne semblent plus utilisés, leur transport est restreint et ils peuvent être dégradés dans l'environnement, bien que lentement, par action photolytique et biologique. Mais les données limitées de surveillance environnementale dont nous disposons indiquent la présence de chloronaphtalènes dans certains biotes. Ces composés ont donc pu pénétrer dans la chaîne alimentaire de l'homme et les coefficients de partage octanol/eau laissent entendre qu'il pourrait y avoir accumulation biologique. Les données actuelles sont cependant tout à fait insuffisantes pour la prévision quantitative de l'absorption des chloronaphtalènes par l'homme à partir de sources naturelles.

5. EFFETS SUR LA SANTÉ DE L'HOMME

5.1 Introduction

On a commencé à s'inquiéter de la toxicité possible des chloronaphtalènes suite à l'établissement d'une relation entre les réactions cutanées souvent graves et l'exposition professionnelle à ces composés. Cette affection cutanée a été décrite en 1899 sous le terme d'acné chlorique par Herxheimer[89]. Cette maladie, qui peut avoir d'autres causes que l'exposition aux chloronaphtalènes, était courante chez les ouvriers manipulant des naphtalènes chlorés lors d'opérations comme le scellage de câbles et de composantes électriques, la réparation de câbles scellés, le placage du chrome et la fabrication des chloronaphtalènes. L'acné chlorique peut apparaître suite à un contact cutané ou à l'inhalation de ces composés. Seule l'inhalation de chloronaphtalènes, sous forme de vapeurs produites lors du traitement à chaud de la cire au chloronaphtalène, a été liée à une maladie du foie. Cet effet toxique, pouvant être mortel, se manifestait par une atrophie jaune aiguë du foie. Des lésions à d'autres organes, surtout le rein, pouvaient jouer un rôle dans la mort du sujet.

Il existe une relation claire entre les chloronaphtalènes et la maladie professionnelle, mais l'insuffisance de données quantitatives interdit d'effectuer des prévisions dose-réaction. On a donc recherché un modèle de toxicité chez l'animal. S'il a été possible d'apparier les types d'effets toxiques notés chez l'homme à ceux notés chez certaines espèces animales de laboratoire et domestiques, aucune espèce ne semble, à elle seule, reproduire de façon satisfaisante l'ensemble des réactions humaines.

De façon générale, la littérature indique que les composés allant du tétra- à l'hexachloronaphtalène sont les plus toxiques et qu'il semble y avoir une relation entre la dose et les effets. Les effets de toxicité latente peuvent être liés à l'accumulation de chloronaphtalènes en certains endroits de l'organisme. On note aussi que le mode d'utilisation des chloronaphtalènes dans le secteur manufacturier a tellement changé au cours des dernières décennies que l'intoxication des ouvriers par les chloronaphtalènes est devenue très rare, sinon inexistante.

5.2 Accumulation

Un petit nombre d'études effectuées chez des animaux ont permis de décrire les caractéristiques quantitatives de l'absorption et de la distribution du chloronaphtalène. Cleary et coll. ont montré que les chloronaphtalènes étaient facilement

absorbés à partir d'une solution d'huile d'olive administrée à des rats par doses orales quotidiennes[90]. Ils ont noté une absorption complète pour des doses allant jusqu'à 15 mg par jour, mais aucun indice d'une accumulation des naphtalènes chlorés au niveau du poumon, du foie, de la peau ou du rein. Ces auteurs ont émis l'hypothèse qu'un métabolisme efficace limitait la présence des composés chlorés solubles dans le benzène. On signale, dans une communication récente[91], l'absorption rapide chez le rat d'une dose orale unique de dichloronaphtalène (400 mg/kg) marqué au carbone-14. À partir de ces données, on a pu calculer qu'environ 17 pour cent de la dose était présente dans le sang une heure après l'ingestion du composé. Après huit heures, la radioactivité dans le sang avait baissé d'environ un tiers et après 48 heures, elle avait encore beaucoup baissé. On a aussi noté une radioactivité liée au dichloronaphtalène dans de nombreux tissus et produits d'excrétion (Tableau 5.1). La radioactivité dans les tissus a continué de décroître et après sept jours, elle n'était décelable que dans les tissus adipeux et la peau. Cette rétention sélective a été attribuée à la nature lipophile des chloronaphtalènes. L'existence de ce caractère lipophile a aussi été observée à la suite de l'administration quotidienne de tétrachloronaphtalène à des rats à raison de 0,04 à 400 mg par kg de nourriture[92]. La courbe des concentrations dans les tissus adipeux a présenté un plateau après cinq semaines. À l'équilibre et sur la base d'une masse unitaire, on a calculé que les teneurs dans les tissus adipeux étaient 97, 58 et 5,8 fois plus élevés que dans le sang après administration, respectivement, de 400, 200 et 40 mg/kg de tétrachloronaphtalène. L'accumulation à partir de la nourriture présentait la relation exponentielle suivante:

$$\text{Concentration dans les tissus} = a.\ (\text{concentration dans la nourriture})^{b}$$

où a et b sont des constantes.

L'administration à des porcs par injection dans la carotide d'une dose unique de 40 mg par kg de poids vif de 1- ou 2-chloronaphtalène a permis de noter que la distribution des chloronaphtalènes dans les tissus, à la fois sous forme du composé de départ ou de métabolites, était généralisée[93]. Six heures après l'injection, les deux composés de départ étaient présents dans le cerveau, le rein, le foie, le poumon, les muscles striés, le coeur et les tissus adipeux; le cerveau et le rein présentaient les teneurs les plus élevées. Les concentrations dans les tissus adipeux après six heures étaient les plus faibles, ce qui n'est sans doute pas étonnant si l'on tient compte de la faible perfusion circulatoire de ces tissus et du fait que, dans cette étude, on a administré une seule dose de monochloronaphtalènes et que les concentrations ont été déterminées après six heures.

Tableau 5.1 - Distribution de la radioactivité dans les tissus de rats auxquels on avait administré du dichloronaphtalène marqué au carbone-14*

Tissus	A		B		C	
	DPM/mg	%	DPM/mg	%	DPM/mg	%
Sang**		6,1		3,2		
Tissus adipeux	8,1	0,1	11,7	0,15	3,26	0,04
Poumon	14,1	0,04	14,3	0,03	-	-
Foie	21,3	0,7	34,3	0,07	-	-
Vessie	30.6	0,01	42,4	0,01	-	-
Rein	39,6	0,18	46,5	0,15	-	-
Intestin	87,0	0,45	251,0	3,6	-	-
Peau	4,7	0,07	5,7	0,08	0,73	0,01
Contenu G.I.	1124,0	18,3	1963,0	17,9	7,6	0,04
Fèces		18,9		30,8		42,0
Urine		26,4		32,6		35,2

(A) après 24 heures; (B) après 48 heures; (C) après sept jours de l'administration du produit.

Note Les animaux ont reçu une dose orale unique de dichloronaphtalène marqué au carbone-14. Les valeurs présentées au Tableau sont des moyennes portant sur au moins quatre animaux et son exprimées en DPM/mg de tissu sec ainsi qu'en pourcentage de la dose totale administrée. Les écarts-types sont en deçà de 40 pour cent des valeurs moyennes présentées. (DPM = nombre de désintégrations par minute; il s'agit d'une mesure de la radioactivité présente dans l'échantillon de tissu).

* Adapté de Chu et coll.(91).

** Estimation basée sur les données de Chu et coll.(91) pour la radioactivité sanguine et sur une masse de 300 g par rat.

Une expérience récente a porté sur l'absorption des chloronaphtalènes dans les mitochondries du rat[94]. On a noté, vingt-quatre heures après injection I.P. de chloronaphtalènes à raison de 7 g/kg de poids vif, une absorption sélective de ces composés par les mitochondries du foie. Les chloronaphtalènes les moins chlorés étaient les plus assimilés.

Bien que la comparaison des réactions chez les animaux inférieurs et chez les mammifères présente des limitations certaines, l'absence de données détaillées sur l'absorption des chloronaphtalènes nous oblige à nous intéresser, au moins d'une façon générale, aux informations relativement détaillées recueillies pour certaines algues et certains invertébrés marins. Chez quatre espèces d'algues unicellulaires marines, il semble que l'accumulation de certains naphtalènes chlorés (Halowax 1000, 1013 et 1014) soit directement liée à la teneur en chlore de ces produits du commerce. Les mono- et dichloronaphtalènes se sont cependant avérés les composés les plus toxiques[95]. Des crevettes (Palaemonetes pugis) exposées à trois Halowax (1000, 1013 et 1099) présents dans l'eau à une concentration de 40 ppb ont rapidement accumulé ces trois produits, la concentration présentant un plateau après trois jours[96]. Ici aussi, les naphtalènes les plus chlorés ont fait l'objet de l'accumulation la plus forte. Ainsi, on a noté une concentration de 12 ppm dans les tissus (facteur de bioconcentration de 300) pour l'Halowax 1099, qui est un mélange de tri- et de tétrachloronaphtalène. L'étude des effets de l'Halowax 1099 sur la limule (Limulus polyphemus) a permis de noter que le degré de bioconcentration en 96 jours augmentait en fonction de la concentration du produit dans l'eau (concentrations nominales de 0, 22, 40 et 70 ppb qui ont beaucoup diminué pendant l'exposition), jusqu'à une valeur maximale de 74[97]. Autre résultat intéressant de cette étude, l'accumulation des composés de l'Halowax était beaucoup moindre que celle d'un biphényle polychloré (Arochlor 1254), à dose semblable.

Il existe peu de données sur l'absorption et l'accumulation dans le cas des études de l'exposition humaine. On a émis l'hypothèse que les acini sébacés gonflés notés lors des accès d'acné chlorique pouvaient contenir des naphtalènes chlorés. On trouve, dans le contenu des acini, une structure cristalline qui ressemble à celle du naphtalène chloré[98].

De façon générale, il semble, d'après les renseignements limités que nous avons sur l'absorption, que les divers chloronaphtalènes ne s'accumulent pas de façon importante dans les tissus sauf, peut-être, dans les tissus adipeux. Il semble exister un mécanisme d'excrétion métabolique efficace.

5.3 Métabolisme et excrétion

5.3.1 Formation de métabolites et élimination des chloronaphtalènes

En 1939, Cleary et coll. attribuaient à une déshalogénation métabolique leur incapacité à déceler des composés organochlorés d'importance, extractibles par le benzène, dans les tissus de rats exposés à des chloronaphtalènes[90]. Aucun composé organique chloré n'a été décelé dans l'urine, bien que la concentration du chlore total dans l'urine ait effectivement augmenté et qu'elle ait été suffisante pour expliquer à 60 pour cent ce qui est advenu des chloronaphtalènes ingérés. On a émis l'hypothèse d'un mécanisme d'élimination rénale. Ces auteurs ont de plus noté que l'administration à un chien d'une dose orale (1 g) d'un mélange de chloronaphtalènes quadruplait la teneur en éthérosulfate urinaire, ce qui indiquait que la formation d'un sulfate organique pouvait expliquer l'excrétion des chloronaphtalènes.

Une étude détaillée des métabolites urinaires d'une large gamme de naphtalènes chlorés a été effectuée chez le lapin[99]. Le devenir des composés étudiés, administrés à doses de 1 g, a été évalué à partir d'échantillons d'urine totale de 24 heures prélevés avant et après l'administration des composés. On note au Tableau 5.2 que les lapins peuvent métaboliser les chloronaphtalènes, surtout les mono- et dichloronaphtalènes. Les tétrachloronaphtalènes sont moins métabolisés et les naphtalènes de degré de chloration supérieur n'ont pas été décelés comme métabolites urinaires. L'acide glucosiduronique a été le principal produit d'excrétion décelé au cours de cette étude. L'éthérosulfate et l'acide mercapturique représentaient des fractions additionnelles, mais moins importantes de la charge de chloronaphtalènes excrétés. On a émis l'hypothèse d'une corrélation entre le potentiel d'excrétion variable des chloronaphtalènes et la toxicité plus faible du mono- et du dichloronaphtalène chez les mammifères.

Il a été démontré chez le rat qu'une dose orale unique de 400 mg de 1,2 dichloronaphtalène marqué au carbone-14 par kg de poids vif était surtout éliminée avec l'urine et les fèces[91] (Tableau 5.1). Ces deux modes d'excrétion, d'efficacité à peu près égale, ont permis d'éliminer 64 pour cent de la dose administrée en deux jours. L'élimination avec les matières fécales était due à l'action biliaire, bien qu'environ le tiers des produits excrétés dans la bile aient été réabsorbés dans l'intestin. L'analyse des fèces des rats exposés au 1,2-dichloronaphtalène marqué a montré que la radioactivité était liée au dichloronaphtalène non modifié. Cela porte à croire que l'excrétion qui s'effectue au niveau du foie et de la vésicule biliaire chez le rat ne comporte pas de transformations métaboliques du naphtalène chloré. Par ailleurs, le métabolite trouvé dans l'urine n'était pas du dichloronaphtalène ou du

chloronaphtol libre, mais le glucuronide d'un dihydrodiol de dichloronaphtalène. On trouvera dans Chu et coll.[100, 101] une caractérisation plus complète des métabolites urinaires du dichloronaphtalène. On a administré une dose orale unique de dichloronaphtalène (400 mg/kg de poids vif) à des rats et à quelques lapins. Les chercheurs ont ensuite isolé et identifié les métabolites se trouvant dans l'urine et les matières fécales (Figure 5.1). L'hydroxylation ou l'hydroxylation-déchloration se sont avérées les principales voies métaboliques. Le 1,2-dichloronaphtalène était transformé en un conjugué glucuronide du 5,6-dichloro-1,2-dihydroxy-1,2-dihydronaphtalène (métabolite Ib). Le 2,7-dichloronaphtalène était métabolisé en 7-chloro-2-naphtol libre ou conjugué (métabolite IIb). Le 2,6-dichloronaphtalène était métabolisé en 6-chloro-2-naphtol (métabolite IIIb) et en 2,6-dichloronaphtol (métabolite IIIc) libres ou conjugués. On a proposé l'existence de deux oxydes d'arène (IV et V) comme intermédiaires lors de la formation du dihydrodiol (Ib) et du 2-6-dichloronaphtol (IIIc), respectivement.

Ruzo et collaborateurs ont fait appel à une méthode semblable pour l'analyse des métabolites des chloronaphtalènes chez le porc[93, 102, 103]. On a administré à des porcs, par injection dans la carotide, des doses de 40 mg de 1- ou 2-chloronaphtalène par kg de poids vif. La transformation métabolique de ces composés a commencé en moins de trois heures. Les métabolites 4-chloro-1-naphtol et 3-chloro-2-naphtol ont été trouvés, en faibles concentrations, dans le sang, le rein et le foie, et en concentrations élevées (jusqu'à 900 µg/g) dans l'urine et la bile[93, 103]. On trouvera au Tableau 5.3 les résultats d'études additionnelles portant sur la transformation des chloronaphtalènes en métabolites urinaires et biliaires. Les principaux métabolites des chloronaphtalènes étaient des composés phénoliques, mais on n'a décelé aucun métabolite de l'hexachloronaphtalène. Au contraire des résultats obtenus par Chu et coll. chez le rat[101], on n'a noté aucune déchloration des substrats étudiés chez le porc. On a aussi émis l'hypothèse d'un oxyde d'arène intermédiaire dans le métabolisme du 1-chloro-4-(^{2}H) naphtalène et du 1,4-dichloronaphtalène (Figure 5.2).

Plusieurs études ont permis de montrer l'existence du métabolisme des chloronaphtalènes chez des espèces ne faisant pas partie du groupe des mammifères. Des études portant sur la grenouille léopard (Rana pipiens) ont montré que l'administration de 1-chloronaphtalène (20-40 mg/grenouille, injection I.P. en solution dans de l'huile d'arachides) se traduisait par la formation d'un métabolite phénolique important, le 4-chloro-1-naphtol[104]. Ce métabolite a aussi été trouvé chez le porc[93]. Chez la grenouille, l'injection de 1,4-dichloronaphtalène a provoqué l'apparition du métabolite 2,4-dichloro-1-naphtol. La formation de ce dernier suppose aussi un oxyde d'arène intermédiaire[104, 105].

Tableau 5.2 - Effets de l'ingestion de naphtalène et de naphtalènes chlorés sur l'excrétion de métabolites urinaires chez le lapin[99]

Composés ingérés	Éthérosulfate		Acide mercapturique		Acide glucuronique		Composés phénoliques libres		Excrétion totale du composé ingéré	
	Soufre	Excrétion du composé ingéré	Soufre	Excrétion du composé ingéré	Total	Excrétion du composé ingéré	Total	Excrétion du composé ingéré		
	mg*	mg	mg*	mg	mg*	mg	mg*	mg	mg	%
Naphtalène										
Témoins	27			132		632		289		
Sujets expérimentaux	43	64		180	192	1 224	390	306	23 669	67
1-chloronaphtalène										
Témoins	23			103		661		300		
Sujets expérimentaux	44	101		129	131	1 301	537	312	20 789	79
Dichloronaphtalène										
Témoins	26			109		925		284		
Sujets expérimentaux	37	55		141	177	1 604	686	251	918	92
Tétrachloronaphtalène										
Témoins	22			121		455		281		
Sujets expérimentaux	27	40		125	32	731	379	257	451	45
Pentachloronaphtalène										
Témoins	29			109		739		351		
Sujets expérimentaux	34			104		759		304		
Heptachloronaphtalène										
Témoins	43			100		680		381		
Sujets expérimentaux	30			91		698		350		
Octachloronaphtalène										
Témoins	24			94		881		279		
Sujets expérimentaux	31		93		670		275			

*Excrétion totale de 4 jours; moyenne pour trois animaux.

Figure 5.1 - Métabolites d'excrétion (Ib, IIb, IIIb et IIIc) et oxydes d'arène intermédiaires (IV et V) de trois dichloronaphtalènes(101)

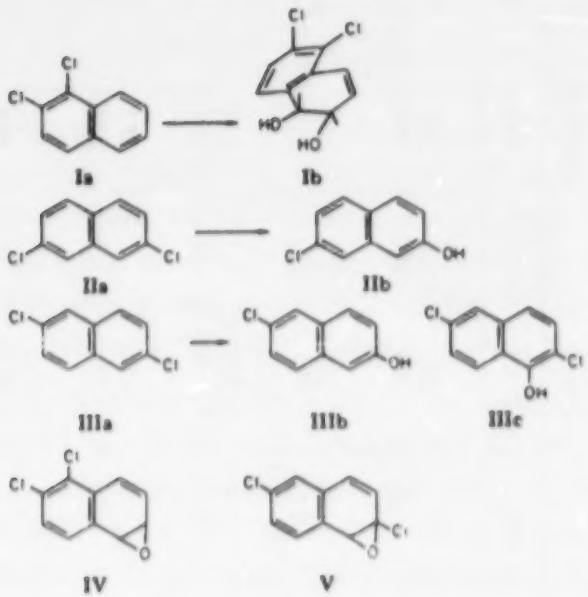
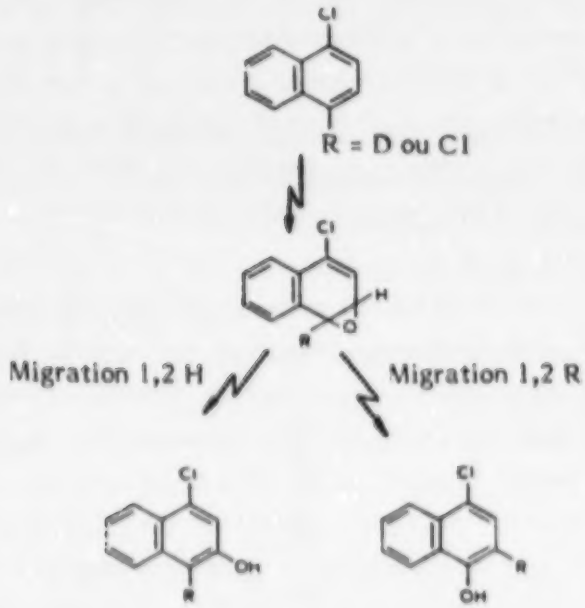


Tableau 5.3 - Métabolites d'halonaphtalènes trouvés dans l'urine et la bile chez le porc*

Substrats	Métabolites
1-chloro-4(^{2}H) naphtalène	4-chloronaphtol
1,2-dichloronaphtalène	3,4-dichloronaphtanol
1,4-dichloronaphtalène	2,4-dichloronaphtanol
1,4-dichloronaphtalène	2,4-dibromonaphtol 5,8-dibromonaphtol
1,2,3,4,-tétrachloronaphtalène	5,6,7,8-tétrachloronaphtol 5,6,7,8-tétrachloro-2-naphtol
1,2,3,4,5,6-hexachloronaphtalène	Aucun

*Tiré de Ruzo et coll.(102).

Figure 5.2 - Schéma du métabolisme du 1-chloro-4-(^{2}H) naphtalène et du 1,4-dichloronaphtalène chez le porc[102]



La capacité de métaboliser les naphtalènes chlorés n'est pas limitée aux vertébrés. Une élimination rapide des chloronaphtalènes accumulés notée après exposition de la limule aux Halowaxes 1000, 1013 et 1099, laisse supposer l'existence d'un mécanisme d'élimination efficace (Green et Neff, 1977). On a émis l'hypothèse que des algues marines pouvaient, elles aussi, métaboliser les mono- et les dichloronaphtalènes[95].

5.3.2 Mécanismes enzymatiques

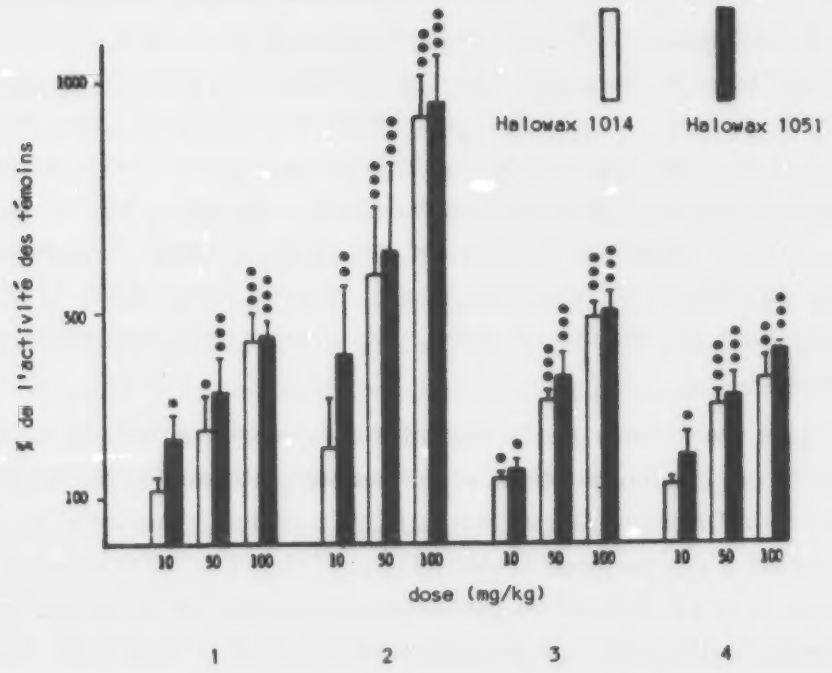
Des études récentes effectuées chez le rat ont permis de démontrer que les chloronaphtalènes étaient des inducteurs d'enzymes hépatiques du métabolisme des médicaments. Des rats femelles à qui on avait administré du 1,2,3,4-tétrachloronaphtalène ont présenté une augmentation appréciable de la p-nitro-anisole-déméthylase et des augmentations légères, mais constantes, de toutes les autres oxygénases à fonction mixte étudiées (cytochrome P-450, cytochrome b_5, aminopyrine-déméthylase)[106]. Les résultats d'une autre étude chez le rat indiquent que les enzymes hépatiques métabolisant les médicaments ne réagissent que très peu, ou sélectivement, à l'égard des chloronaphtalènes[107]. Parmi les chloronaphtalènes (1-chloronaphtalène, 2 chloronaphtalène, 1,2-dichloronaphtalène, 1,4-dichloronaphtalène

et 1,2,3,4-tétrachloronaphtalène) dont on a étudié la capacité de modifier l'activité de la p-nitro-anisole-déméthylase et de détoxication de l'EPN (phénylphosphonothioate de O-éthyle et de O-p-nitrophényle), seul le 1,2-dichloronaphtalène s'est avéré efficace. L'activité de la p-nitro-anisole-déméthylase était stimulée aux doses orales de 1000 ppm. La détoxication de l'EPN n'a été stimulée qu'à la dose orale de 5000 ppm. On a noté, lors de l'administration d'une série d'Halowaxes à une teneur de 3000 ppm, que l'activité enzymatique croissait en fonction du degré de chloration, mais qu'elle déclinait ensuite dans le cas des chloronaphtalènes présentant les degrés de chloration les plus élevés.

Ahotupa et Aitio ont évalué de façon plus détaillée, chez le rat, les capacités d'induction enzymatique de plusieurs Halowaxes (1031, 1000, 1001, 1099, 1013, 1014 et 1051) dont la teneur en chlore augmentait de 22 à 70 pour cent[108]. Cette étude détaillée a permis de démontrer que les naphtalènes à degré de chloration élevé, surtout les Halowaxes 1014 et 1051, étaient de puissants inducteurs d'enzymes catalysant l'hydroxylation ou la glucuronification des médicaments dans le foie du rat, comme la benzo(a)pyrène-hydroxylase, l'éthoxycoumarine-déséthylase et l'uridine-diphosphate glucuronosyl-transférase (Figure 5.3). Des doses uniques de 10, 50 et 100 mg/kg de poids vif ont toutes induit l'activité enzymatique et l'on notait une relation directe entre la dose et la réaction. Les taux maximaux ont été atteints en une semaine; ils étaient encore supérieurs à ceux des témoins après un mois. Cependant, ce ne sont pas toutes les enzymes hépatiques métabolisant les médicaments qui ont été induites. L'activité de l'époxyde-hydratase et de la glutathion-S-transférase n'a pas été modifiée. Une faille de cette étude, signalée par les auteurs, a trait au fait que la pureté absolue des mélanges d'Halowax n'était pas connue et que certaines impuretés ont pu accroître le pouvoir d'induction des composés étudiés. Les résultats de cette étude ont cependant été confirmés par ceux d'une autre étude de l'induction des enzymes microsomiques effectuée chez le rat et faisant appel à une série d'Halowaxes semblable[109]. Les composés ont été administrés à des rats par voie I.P. à raison de 150 µmole/kg ou 600 µmole/kg aux jours un et trois, les rats étant examinés au jour six. On a comparé les effets des chloronaphtalènes à ceux d'autres inducteurs enzymatiques dans le but de les classer en types phénobarbitone-, méthylcholanthrène- ou mixtes. À la dose la plus élevée, tous les Halowaxes ont eu pour effet d'accroître l'activité de la benzo(a)pyrène-hydroxylase, la teneur de cytochrome P-450 et l'activité de la diméthylaminoantipyrine-N-déméthylase au niveau des microsomes. Les Halowaxes 1000, 1001 et 1099 ont été classés comme des inducteurs de type phénobarbitone, tandis que les Halowaxes 1013, 1014 et 1051 s'avéraient être de type mixte.

L'importance de ces différences n'est pas encore connue. Un autre problème d'interprétation est lié au fait que l'on n'a pas encore identifié de métabolites pour les naphtalènes les plus chlorés qui sont les plus toxiques et présentent le plus grand pouvoir d'induction enzymatique.

Figure 5.3 - Effet de diverses doses de naphtalènes à degré de chloration élevé sur l'activité d'enzymes catalysant l'hydroxylation ou la glucuronification de médicaments dans le foie du rat[108]



1 hydroxylation du benzo(a)pyrène (radiométrie)

2 déséthylation de l'éthoxycoumarine

3 conjugaison du 4-méthylumbelliférone (microsomes non modifiés)

4 conjugaison du 2-aminophénol (microsomes non modifiés)

NOTE L'activité enzymatique a été déterminée 7 jours après une dose I.P. unique. Essai portant sur 4 animaux. Niveaux de signification:
* = 2P < 0,05, ** = 2P < 0,01, et *** = 2P < 0,001 (test "t" de Student).

5.4 Effets toxiques

5.4.1 Pouvoir létal

5.4.1.1 Études chez l'homme

Les seuls cas de mortalité chez l'homme dus à l'exposition aux chloronaphtalènes ont été causés par l'inhalation des vapeurs produites par certains procédés de fabrication. Les premières communications à ce sujet portent sur trois cas signalés par Flinn et Jarvik[110] et Drinker et coll.[111]. Les ouvriers avaient été exposés à du tétra-, du penta- ou à de l'hexachloronaphtalène et en plus, dans un cas, à du biphényle chloré. Le décès est toujours survenu après une maladie aiguë caractérisée par un ictère et l'autopsie a révélé une atrophie jaune aiguë du foie. D'autres cas ont été signalés par la suite. Cinq ouvriers ayant travaillé au revêtement de condensateurs, de fils ou de petites composantes par des chloronaphtalènes sont tombés malades plusieurs mois après l'exposition. La maladie s'est ensuite aggravée et les patients sont décédés plusieurs mois plus tard d'une insuffisance hépatique aiguë[112-114]. Strauss donne le détail des histoires de cas et des rapports d'autopsie de six autres ouvriers décédés et qui présentaient une atrophie jaune aiguë du foie[115]. Ces personnes aussi avaient été exposées à des vapeurs de chloronaphtalènes en milieu professionnel.

Lors d'une autre étude portant sur la même période au cours de laquelle l'utilisation des chloronaphtalènes a été grandement favorisée par les besoins technologiques de la Deuxième Guerre mondiale, on a évalué la morbidité et la mortalité en faisant appel à une méthode épidémiologique[116]. Des 2500 hommes employés par l'industrie de la fabrication des câbles métalliques (les fils étaient recouverts à chaud de chloronaphtalènes afin de les rendre résistants à la chaleur et hydrofuges), 450 présentaient une sensibilité aux naphtalènes chlorés et sept de ces derniers sont morts des suites de l'exposition. Dans ces sept cas, la maladie est apparue en quelques mois. Elle était réfractaire au traitement et a continué d'évoluer, même lorsque l'exposition a cessé. Les premiers rapports ont laissé entendre que les jeunes adultes étaient plus vulnérables, mais une étude générale de tous les cas de décès signalés indique plutôt l'absence de corrélation quant à l'âge.

5.4.1.2 Études chez l'animal

Il a été prouvé que l'exposition aux chloronaphtalènes peut être mortelle chez l'homme, mais il a été impossible de déterminer les niveaux d'exposition correspondant à un tel effet. Les diverses études effectuées chez des animaux de laboratoire, domestiques et sauvages, ont permis de répondre en partie à cette question. Les

conclusions ci-après sont basées sur les données présentées au Tableau 5.4. Seule l'administration par voie orale ou I.P. a provoqué la mort chez les espèces de laboratoire ou domestiques étudiées. L'exposition par inhalation ou contact cutané ne s'est pas avérée mortelle[118]. La mort survenait généralement après plusieurs jours, mais une dose unique pouvait suffire. La cause première du décès est un trouble hépatique, prenant la forme d'une nécrose et d'une atrophie jaune du foie. On ne peut trouver aucune relation entre le degré de chloration et le temps de survie. À cet égard, seules les données relatives aux crevettes[96] indiquent une plus grande sensibilité aux naphtalènes les plus chlorés, mais ce serait pure spéculation que de conclure qu'il en est de même pour l'homme.

Il est intéressant de noter que chaque espèce présente une sensibilité qui lui est propre. Les lapins sont plus sensibles que les rats, tandis que les porcs et les moutons sont beaucoup moins sensibles que le bétail. Celui-ci semble particulièrement sensible aux chloronaphtalènes; cette sensibilité s'exprime par l'apparition de l'hyperkératose bovine (Section 5.4.4). Comme les résultats obtenus varient grandement selon l'espèce, on peut supposer que les réactions observées chez une espèce donnée, y compris le rat de laboratoire, ne correspondent pas à tous les effets physiologiques observés chez l'homme. Il peut être plus pratique, pour évaluer pleinement les dangers que comporte un contaminant comme les chloronaphtalènes, de s'intéresser à plusieurs espèces différentes, ce qui permet d'obtenir un éventail de réactions possibles qui diffèrent tant par leur nature que par leur intensité.

5.4.2 Symptômes cliniques de l'empoisonnement systémique

5.4.2.1 Études chez l'homme

Bien que la plupart des études portant sur la toxicité des chloronaphtalènes chez l'homme se soient intéressées à des manifestations précises, telles l'acné chlorique ou l'hépatotoxicité, les diverses histoires de cas signalées dans la littérature font état de symptômes cliniques attribuables à un empoisonnement systémique plus général. On pourra trouver au Tableau 5.5 un résumé des divers symptômes signalés dans la littérature. La plupart du temps, il s'agissait d'une exposition à des vapeurs de chloronaphtalènes produites par chauffage lors de certains processus de fabrication. Il est généralement impossible d'exclure totalement toute exposition et absorption cutanées, car il aurait probablement été difficile d'éviter tout contact direct avec les produits revêtus de chloronaphtalènes. De plus, l'exposition par inhalation de poussières ayant pu être produites lors de la fabrication de certains produits contenant des chloronaphtalènes, aurait aussi été accompagnée d'une exposition cutanée.

Tableau 5.4 - Données de létalité relatives à l'exposition aux polychloronaphtalènes - Études chez l'animal

Espèces	Chloro-naphtalènes	Voies d'exposition	Doses (mg/kg de poids vif)*	Durée d'exposition (jours)	Remarques	Sources
Rat	1-mono	Orale	1540 doses uniques	-	DL_{50}	(117)
	2-mono	Orale	2080 doses uniques	-	DL_{50}	
	Penta/hexa	Orale	300/jour	33	Troubles hépatiques	(118)
	Penta/hexa	Orale	100/jour	55	Troubles hépatiques	
	Hexa	Orale	200	84		
Lapin	Tétra/penta	I.P.	15/jour	12-15	Troubles hépatiques	(110)
	Penta/hexa	I.P.	15/jour	12-26	Troubles hépatiques	
	Octa	Orale	100 doses uniques	-	Mort en 7 jours	(118)
Cobaye	Penta	Orale	2,5	48	Troubles hépatiques	(118)
Bovin	Hexa	Orale	9 doses uniques	-	1,0 g par veau, mort en 14 jours	(119)
Porc	Hexa	Orale	176-220/jour pendant 8-9 jours	-	Mort en 30-40 jours	(120, 121)
Mouton	Penta/hexa	Orale	117/jour	106	Troubles hépatiques, cardiaques et rénaux	(122)
			301/jour	27		
			563/jour	20		
Dinde	Penta/hexa	Orale	5 mg/kg nourriture	33	5% de mortalité	(123)
			100 mg/kg nourriture		100% de mortalité	
Poulet	Penta/hexa	Orale	20 mg/kg nourriture	14	5% de mortalité	(124)
			2500 mg/kg nourriture	14	100% de mortalité	
Grenouille	1-mono	I.P.	900	-	DL_{50}	(104)
Crevette	Mono/di	Eau	325/440 µg/L	4	CL_{50}	(96)
	Tri/tétra	Eau	69/90 µg/L	4	CL_{50}	
	Tétra/penta	Eau	74 µg/L	4	CL_{50}	
Limule	Tri/tétra	Eau	80 µg/L	27	TL_{50}	(97)

* Sauf indication contraire.

Tableau 5.5 - Symptômes cliniques liés à une exposition professionnelle aux chloronaphtalènes

Symptômes*	Références								
	(112)	(125)	(126)	(113, 114)	(127)	(115)	(116)	(98)	(128)
Démangeaison		I			C	I			I
Irritation des yeux	I				C				I
Faiblesse, lassitude	I	I			C		I	I	I
Intolérance à l'odeur des PCN							I		
Dépression		I							I
Céphalées					C				I
Ictère	I	I	I	I		I	I		
Impuissance					C				
Anorexie	I	I	I	I	C	I	I	I	I
Troubles du goût					C				
Nausée, étourdissement	I	I	I		C		I	I	I
Dyspnée	I					I	I		
Augmentation de la pigmentation cutanée	I						I		
Alopécie					C		I		
Extrémités enflées	I		I	I					
Anomalie hépatique						I	I		
Gonflement et douleurs abdominales	I		I			I	I		I
Urine foncée				I		I	I		
Selles gris-jaune				I		I	I		
Malaises gastro-intestinaux, vomissements	I			I		I	I	I	
Réactions musculaires incontrôlées	I			I			I		
Coma et décès	I			I		I	I		

* Symptômes présentés dans l'ordre général de leur apparition.

I Exposition par inhalation.

C Exposition cutanée.

Les nombreux symptômes, présentés au Tableau 5.5 dans l'ordre général de leur apparition, résultent d'une exposition continue ou se sont manifestés pendant le cours de la maladie. Il semble, dans la mesure où il est possible d'effectuer une évaluation épidémiologique, que la majorité des patients ont présenté les symptômes les moins graves du point de vue systémique. L'étude d'un cas où 92 ouvriers ont été exposés à un mélange de tétra- et de penta- chloronaphtalène lors de la fabrication de bobines électriques isolées aux chloronaphtalènes[128] a permis de noter que la majorité des ouvriers avait présenté des lésions cutanées. Des 59 ouvriers examinés, 56 ont présenté aussi d'autres symptômes cliniques: prurit (démangeaison), 39; irritation des yeux, 18; céphalée, 14; fatigue, 13; vertige, 6; nausée, 3; perte de poids, 3 (ou 1?); anorexie, 3; rhinite, 1 et crampes abdominales, 1. On a noté, pour tous ces cas, une période de latence variant de quelques mois à plusieurs mois après laquelle les symptômes les plus graves étaient souvent encore présents même si le patient n'était plus exposé au contaminant et était hospitalisé. Ce phénomène peut être attribué, du moins en partie, à une excrétion lente des chloronaphtalènes accumulés. Bien que les premières communications fassent état d'une sensibilité accrue chez les jeunes adultes et les femmes, une étude plus complète des données démontre que ce n'est pas le cas. L'obtention d'une définition claire de la sensibilité est cependant compliquée par un manque de connaissances des niveaux d'exposition et de la composition précise des chloronaphtalènes.

Ces symptômes étaient causés par les chloronaphtalènes les plus fortement chlorés. D'ailleurs, une étude pilote[128] sur l'utilisation, à titre d'essai, de mono- et de dichloronaphtalène dans une usine n'a révélé aucun effet nocif. La même entreprise a, par la suite, obtenu et utilisé involontairement un produit contenant du tétra- et du pentachloronaphtalène; cette dernière utilisation a entraîné l'apparition des symptômes cliniques indiqués au Tableau 5.5.

Certains des symptômes cliniques d'un empoisonnement systémique peuvent être liés à des effets de toxicité plus généraux. Ainsi, le prurit et les démangeaisons étaient secondaires à des éruptions cutanées généralisées ou à l'acné chlorique, l'oedème signalait la présence d'un trouble rénal, tandis que l'hépatotoxicité était indiquée par la présence de l'ictère, de modifications de la taille du foie, d'une matité hépatique à la palpation, d'une urine foncée contenant de la bilirubine et de selles de couleur pâle. L'ictère toxique avait pour effet neurologique des contractions musculaires incontrôlées ou même convulsives pouvant être suivies d'un coma mortel. La toxémie apparaît tardivement dans le déroulement de la maladie et peut donc jouer un rôle dans l'insuffisance rénale, mais l'atteinte rénale a aussi été signalée comme une manifestation précoce de la maladie. Chez l'un des cas non mortels, le symptôme le

plus apparent a été l'oedème; il est même apparu avant la première manifestation sclérale ictéroïde[126]. On a considéré cet oedème comme résultat d'une hypoprotéinémie elle-même due à une insuffisance hépatique.

Il faut souligner, pour terminer, que ces effets systémiques peuvent apparaître après exposition par inhalation ou exposition par contact. Ils peuvent même, lorsqu'il s'agit d'une exposition par inhalation, précéder l'apparition de toute lésion cutanée.

5.4.2.2 Études chez l'animal

Parmi les symptômes cliniques subjectifs décrits chez les personnes intoxiquées par les chloronaphtalènes, plusieurs ont aussi été signalés chez l'animal. (L'oedème en est un exemple.) Chez le bétail, l'hyperkératose induite par les chloronaphtalènes, caractérisée principalement par une hyperkératinisation de la peau, débute par un larmoiement excessif, une diarrhée, une polyurie, une salivation abondante et un écoulement nasal séreux. Plus tard, on note une toux chronique, de l'anorexie, une perte de poids, des macules rouges sur la muqueuse buccale et des modifications de la peau. Les symptômes précédant la mort par hyperkératose bovine sont le maintien de la posture d'urination chez les vaches, la déshydratation et la débilité[119, 129-136].

Si l'on fait exception du pouvoir létal des chloronaphtalènes chez le mouton, dont nous avons déjà parlé (Section 5.4.1.2), le début des effets toxiques chez cet animal se manifeste par un écoulement nasal séreux excessif, de la débilité, de l'anorexie, de la perte de poids, de l'ictère, de la dyspnée et de l'oedème abdominal[122]. La nourriture des moutons utilisée pour les essais contenait de l'Halowax 1014 et les symptômes sont apparus avec toutes les doses utilisées (117-563 mg d'Halowax/kg de poids vif). Il est intéressant de noter que les symptômes les plus apparents et les plus prolongés ont été provoqués par les doses les plus faibles; un phénomène non encore expliqué.

On a administré à des porcs (73 à 82 kg) des doses orales quotidiennes (110 mg/kg de poids vif) d'hexachloronaphtalène, tandis que d'autres porcs étaient mis en contact avec le produit par voie cutanée; on a noté très peu de signes apparents de toxicité pendant plusieurs semaines[120]. Les animaux ont cependant souffert de dépression, de diarrhée et d'anorexie deux ou trois jours avant de devenir moribonds. Lorsque de jeunes porcs, âgés de huit semaines et pesant de 16 à 25 kg, ont été exposés à de l'hexachloronaphtalène pendant huit à neuf jours à raison de 22 mg/kg, on a noté des signes de dépression, d'anorexie et d'ataxie[121]. Un gain pondéral retardé ou une perte pondérale ont constitué d'autres manifestations fréquentes.

Des poussins dont la nourriture contenait du penta- et de l'hexachloronaphtalène ont présenté un oedème prononcé caractérisé par un hydropéricarde et de l'ascite (gonflement abdominal dû à l'accumulation de fluides séreux)[124].

Si le bétail semble être relativement sensible à l'empoisonnement par les chloronaphtalènes, les espèces de laboratoire, comme le rat, le sont beaucoup moins. Même de fortes expositions par inhalation (jusqu'à 10 mg/m^3 d'air) au tri-, au tétra-, au penta- ou à l'hexachloronaphtalène pendant plusieurs mois n'ont causé que peu de symptômes externes de toxicité systémique[111]. Les mêmes chercheurs ont trouvé que l'absorption par voie orale des naphtalènes les plus chlorés (à raison de 50 à 300 mg par rat) a provoqué, en deux mois environ, des troubles généralisés et la mort[137]. (On a trouvé que le seuil de mortalité par ingestion pour un mélange de penta- et d'hexachloronaphtalène était de 15 mg par jour et par rat[90].) La résistance relative des rats de laboratoire à l'empoisonnement par les chloronaphtalènes fait ressortir les limitations de l'utilisation de cette espèce standard pour l'étude de la toxicité de ces produits. Les données relatives à d'autres espèces animales dont nous disposons doivent donc être utilisées pour obtenir une idée générale de la toxicité des chloronaphtalènes.

5.4.3 Acné chlorique

5.4.3.1 Maladies professionnelles

C'est l'apparition de l'acné chlorique qui a d'abord attiré l'attention sur la toxicité des chloronaphtalènes chez l'homme. Ce terme a été utilisé pour la première fois en 1899 par Herxheimer[89], mais cette affection a aussi été appelée maladie "perna" (de perchloronaphtalène[138]), acné par Halowax et "maladie des câbles"[139]. Les principales lésions apparaissent sur la peau, mais beaucoup d'autres organes peuvent être touchés, surtout l'appareil rénal et le foie. L'acné chlorique n'est pas particulière aux naphtalènes chlorés, elle peut aussi résulter du contact avec d'autres composés organiques chlorés.

Cette maladie a, en milieu professionnel, été notée chez les ouvriers exposés aux chloronaphtalènes servant à la fabrication de condensateurs ou au revêtement de fils électriques[112, 140]. Des électriciens de chantier naval ont aussi été exposés lors de la pose ou de la réparation de fils[127, 141]. On a signalé que des ouvriers de l'industrie de la fabrication des chloronaphtalènes[125] et des personnes employées au placage du chrome[114] avaient souffert d'acné chlorique. Cette maladie a été notée chez des ouvriers du cuir et de la fabrication de tentes où des chloronaphtalènes étaient utilisés pour l'imperméabilisation. L'un des cas signalés n'a pas pour origine une exposition professionnelle directe; il s'agit d'un enfant qui a souffert d'acné

chlorique plusieurs mois après que son père eut imperméabilisé son matelas de plumes à l'aide d'une cire de cordonnier contenant du chloronaphtalène[142].

La plupart des cas d'acné chlorique professionnelle peuvent être attribués à une exposition à des vapeurs de choronaphtalènes chauffés ou, moins fréquemment, à un contact prolongé avec des chloronaphtalènes non chauffés. On a aussi noté que l'ingestion de chloronaphtalènes était cause d'acné chlorique. En 1945, six personnes ont été empoisonnées par de la nourriture frite dans une huile trouvée dans les ruines de Berlin[143, 144]. On a émis l'hypothèse que cette huile contenait de l'hexachloronaphtalène. Aucune des personnes n'est morte, mais les symptômes d'empoisonnement généralisé ont fait place à une grave acné chlorique. On n'a signalé aucun cas récent d'acné chlorique causée par des chloronaphtalènes. Cela concorde avec le fait que les chloronaphtalènes ne sont plus que rarement, si ce n'est plus du tout, utilisés dans l'industrie.

Si l'on se base sur un examen général de la documentation citée concernant l'acné chlorique due aux chloronaphtalènes et sur une étude de Grimmer[98], il apparaît clairement que l'importance des effets notés est fonction, dans une certaine mesure, de la durée et de l'intensité de l'exposition. Il est aussi probable que la sensibilité des individus varie au sein de la population exposée. L'absence de données épidémiologiques détaillées et vérifiées interdit toute conclusion quant à la prédisposition. Cette maladie semble liée aux naphtalènes les plus chlorés.

Les symptômes cliniques de l'acné chlorique professionnelle sont les suivants: Les lésions cutanées initiales se présentent sous la forme d'une hyperkératose folliculaire de réaction caractérisée par la formation de comédons primaires dans l'appareil pilosébacé. Il peut apparaître des manifestations secondaires se traduisant par un état clinique polymorphe présentant les symptômes systémiques subjectifs et généraux déjà décrits (Section 5.4.3) et il peut aussi apparaître des lésions internes.

Les éruptions cutanées liées à l'acné chlorique peuvent apparaître dans toute région de l'organisme possédant des follicules pileux, mais ce sont les zones exposées qui sont généralement affectées. Celles-ci comprennent la face, les côtés de la tête, dont les oreilles et le conduit auditif externe, le cou ainsi que les bras et les jambes, surtout dans les zones de flexion. La région génitale est aussi fréquemment touchée, probablement suite à un transport passif des chloronaphtalènes. Le transport passif joue aussi un rôle dans la communication de cette maladie aux membres, par ailleurs non exposés, de la famille du malade[98, 127, 145].

L'évolution de la maladie a été décrite par Grimmer (1955) comme présentant deux phases distinctes. La première phase, suivie d'une période de latence de deux à

huit semaines, est une phase aiguë caractérisée par de la photosensibilité. L'exposition à la lumière est souvent à l'origine de graves réactions cutanées inflammatoires. Il semble y avoir spécificité à l'égard du rayonnement ultraviolet de longues longueurs d'ondes. Grimmer[98] a interprété la dermatite érythémateuse vésiculaire décrite par Mayers et Silverberg[140] comme une manifestation de la "maladie des câbles", comme étant la première phase de photosensibilité de l'acné chlorique. On peut faire appel à la théorie de la dépendance à la lumière pour expliquer une observation faite à l'occasion pour les cas d'acné chlorique professionnelle, à savoir que l'incidence de la maladie semble plus élevée en été. Cette première phase de photosensibilité disparaît pour faire place à une deuxième phase identifiée par Grimmer comme la phase chronique. Celle-ci se caractérise par la formation de comédons dans les glandes sébacées des follicules pileux. La formation de comédons est associée à une hyperkératose de réaction de l'appareil folliculaire. Tout cela dégénère en processus inflammatoires secondaires qui peuvent, en quelques semaines, être la cause d'un état clinique polymorphe. Des points de vue histologique et clinique, l'acné chlorique est une maladie particulière, différente de l'acné vulgaire.

Les réactions secondaires à la formation de comédons peuvent prendre la forme d'infections staphylococciques, de folliculites et de transformation des follicules pileux et des glandes sébacées en structures kystiques kératineuses. À leur tour, ces réactions peuvent causer d'autres réactions inflammatoires, des dégénérescences vacuolaires et de l'oedème. Les comédons lipoïdiques peuvent servir de réservoirs pour les chloronaphtalènes. L'examen d'extraits de comédons au microscope en lumière polarisée a permis de noter la présence d'une structure cristalline de polychloronaphtalènes semblable à celle des chloronaphtalènes auxquels le patient avait été exposé en milieu de travail[98].

L'apparition de l'acné chlorique après exposition aux chloronaphtalènes peut donc se produire après une période de latence de durée courte, mais variable. L'exposition peut se faire par contact cutané avec de la poussière ou des vapeurs de sublimation de chloronaphtalènes, par inhalation de poussières ou de vapeurs ou par ingestion et absorption du produit; ces modes d'exposition peuvent aussi être simultanés. Il est impossible de tirer des conclusions définitives quant aux relations doses-réactions ou aux doses inoffensives. Drinker et coll. ont suggéré des teneurs admissibles maximales de 10 mg/m^3 pour le trichloronaphtalène, de 1 mg/m^3 pour le tétra- et le pentachloronaphtalène et de 0,5 mg/m^3 pour le penta- et l'hexachloronaphtalène[111]. Ces teneurs présentent peu de possibilité de corrélation avec les données de l'exposition chez l'homme, mais elles soulignent néanmoins les relations existant entre la toxicité et le degré de chloration.

5.4.3.2 Études expérimentales

La recherche d'un animal modèle pour l'induction expérimentale de l'acné chlorique n'a pas eu de très bons résultats. Seuls le chien et le lapin ont présenté des réactions semblables à celles notées chez l'homme. Braun a réussi à provoquer une hyperkératose folliculaire non inflammatoire caractéristique par application répétée d'une crème contenant des chloronaphtalènes sur la peau de l'oreille de ces animaux[146]. Lors d'un essai portant sur toute la gamme des chloronaphtalènes, substitués par le chlore de mono- à octa-, seul un mélange de penta- et d'hexachloronaphtalène (Halowax 1014) a provoqué l'apparition de l'acné chlorique sur le pavillon de l'oreille chez le lapin[147]. On a aussi réussi à induire une acné chlorique dans le conduit auditif du lapin[148, 149]. L'application topique d'Halowax 1014 et d'hexachloronaphtalène s'est traduite par une stimulation de la gaine épithéliale externe et des conduits des glandes sébacées et par une résorption du tissu des glandes sébacées de l'appareil pilosébacé. On notait ensuite la formation de comédons. Il y avait aussi, dans certains cas, la formation ultérieure de pustules. La perte des glandes sébacées avait pour cause l'incapacité des cellules à se régénérer. Ces effets n'ont pu être obtenus avec les monochloronaphtalènes.

Il existe un parallèle entre les résultats expérimentaux obtenus chez le lapin et le développement de l'acné chlorique chez des volontaires[146, 147, 149, 150]. Des applications quotidiennes à long terme de chloronaphtalènes ont permis d'obtenir, de façon constante, des lésions cutanées représentatives de celles produites par exposition professionnelle. On a obtenu des lésions inflammatoires et non inflammatoires donnant naissance à des comédons, des papules, des pustules et des masses kystiques. Les essais ont porté sur pratiquement toutes les régions du corps et l'acné chlorique a été induite dans chaque cas. La transformation des comédons en abcès a été interprétée comme étant un effet chimique primaire des chloronaphtalènes[147].

5.4.4 Effets systémiques: intoxication hépatique

5.4.4.1 Expositions professionnelles

Il est certain que les chloronaphtalènes peuvent causer des lésions importantes, par nécrose ou résorption, aux organes internes (Tableau 5.6). Un ictère toxique aigu a fréquemment été identifié comme cause primaire de la mort (Section 5.2). On ne trouve pas mention d'ictère dans un bon nombre des histoires de cas de sujets atteints d'acné chlorique, ce qui porte à croire qu'une exposition exogène aux chloronaphtalènes peut causer l'acné chlorique sans effet systémique. L'intoxication hépatique a été liée à une exposition endogène, prenant surtout la forme de l'inhalation de vapeurs provenant de cires chaudes contenant des chloronaphtalènes.

Tableau 5.6 - Apparition d'un état pathologique systémique dans divers organes (tiré d'études sur l'exposition professionnelle)

Organe	Références					
	(110)	(111)	(112)	(115)	(113)	(116)
Foie	X	X	X	X	X	X
Rein			X			
Pancréas			X	X	X	
Rate						
Intestin			X	X		
Glandes surrénales			X			
Ganglions lymphatiques			X			
Coeur			X	X	X	
Poumon			X	X	X	

La maladie est le plus souvent décrite comme une atrophie jaune aiguë du foie, une maladie relativement rare. Flinn et Jarvik[110], dont les résultats sont présentés de façon détaillée dans Drinker et coll.[111] et dans Greenburg et coll.[112], ont décrit trois cas de décès suite à une exposition professionnelle à du tétra-, du penta- ou de l'hexachloronaphtalène (exposition supplémentaire à du chlorodiphényle dans l'un des cas). Ils ont diagnostiqué une atrophie jaune aiguë du foie. L'intoxication hépatique n'était pas toujours mortelle et Drinker et coll.[111] ont mentionné quatre cas d'ictère non mortels chez des ouvriers exposés à des chloronaphtalènes. On trouve dans Greenburg et coll.[112] des données cliniques pour trois autres cas mortels. Strauss a traité d'un autre cas et étudié de façon très détaillée des histoires de cas relatives à six décès antérieurement signalés[113]. Une enquête très détaillée a permis de montrer que le seul agent toxique était un chloronaphtalène du commerce, à savoir un mélange contenant surtout du tri- et du tétrachloronaphtalène. Des essais cliniques de la fonction hépatique ont confirmé la perte de capacité hépatique, bien que l'examen macroscopique et histopathologique du foie ait permis de noter des zones ou des îlots jaunes de tissus hépatiques en régénération active. Le produit chimique

avait cependant détruit la plus grande partie des cellules hépatiques ne laissant intact que le stroma, les vaisseaux sanguins et les voies biliaires.

L'évolution rapide d'un cas d'empoisonnement aigu dû à une intoxication hépatique a été très bien décrite par McLetchie et Robertson[113]. Il s'agissait d'une femme ayant été exposée à des vapeurs de chloronaphtalènes. Celle-ci a été admise à l'hôpital après avoir ressenti des malaises pendant huit semaines; à l'admission, son ictère n'était pas très prononcée, mais son urine contenait de la bile. Cet état est demeuré stable pendant trois jours, après quoi l'ictère est devenu très prononcé et a fait place au coma; la patiente était morte deux jours plus tard. À l'autopsie, le foie, entouré d'une capsule ridée, était petit, mou, informe et affaissé et l'on notait la présence de petites zones jaunes plus fermes. On a noté, à l'examen histologique des lésions aiguës multiples, une prolifération fibreuse et de la régénération.

L'enquête épidémiologique de Cotter[116] portant sur des ouvriers de la marine américaine concluait que l'atteinte hépatique était l'un des derniers symptômes de l'empoisonnement par les chloronaphtalènes. On a montré que l'ictère apparaissait après une exposition prolongée chez les personnes sensibles et que les décès étaient toujours liés à des lésions du foie. L'examen histopathologique démontrait un état variable; on notait, comme on l'a décrit plus haut, une absence totale de cellules hépatiques et l'affaiblissement du stroma dans certaines zones et une régénération dans d'autres. Chaque fois qu'elle a été réalisée, l'étude clinique des caractéristiques chimiques de plasma a toujours confirmé l'intoxication hépatique[112, 115, 116].

5.4.4.2 Études chez l'animal

Il a toujours été plus facile de démontrer l'existence d'une intoxication hépatique chez l'animal que de provoquer l'apparition de l'acné chlorique. L'exposition aux chloronaphtalènes a été la cause de lésions au foie tant chez les animaux domestiques que chez les animaux de laboratoire (Tableau 5.7).

L'important syndrome de l'hyperkératose bovine comporte une dégénérescence lobulaire centrale des cellules hépatiques ainsi qu'une prolifération des voies biliaires[119, 130, 132, 136]. Des études expérimentales effectuées chez des porcs[120, 121] et des moutons[122] ont permis de démontrer des modifications histologiques de nature dégénérative. Les naphtalènes les plus chlorés, surtout les penta-, hexa- et heptachloronaphtalènes, se sont révélés les plus toxiques. On a aussi noté une baisse du taux de vitamine A dans le plasma, comme dans les cas d'hyperkératose bovine. On pourrait supposer que les lésions et la résorption importantes du foie avaient tellement réduit la capacité de stockage de la vitamine A

Tableau 5.7 - Apparition d'un état pathologique systémique du foie et d'autres organes (tiré d'études chez l'animal)

Espèce	Exposition*	Organes touchés**											Références
		Foie	Rein	Panc.	Rate	G. surr.	Int.	V.b.	Coeur	Poum.	G. lymp.	Rep.	
Bétail	Penta-CN; voie orale, 2 à 8 g/jour jusqu'à la mort	X	X	X									(130)
Bétail	Di- à octa-CN (purs); voie orale, 5,5 à 50 mg/kg de poids vif pendant 1-30 jours	X	X				X	X					(119)
Bétail	Penta- et hexa-CN; dose orale de 0 et de 50 à 200 mg par jour pendant 7 semaines environ			X				X				X	(151)
Bétail	Enquête sur l'hyperkératose; rôle de CN fortement chlorés	X		X			X					X	(131)
Bétail	Agent actif non identifié, CN suggérés par les auteurs						X				X		(135)
Bétail	Penta-CN; contamination indirecte par l'air	X	X							X			(136)
Porc	Hexa-CN; voie orale, de 0 à 198 mg/kg de poids vif pendant 8-9 jours: plusieurs applications topiques de penta-CN	X										X	(120)
Porc	Hexa-CN; voie orale, 22 mg/kg de poids vif, chaque jour pendant 8 à 9 jours	X	X				X					X	(121)
Mouton	Halowax 1014; orale par la nourriture, 1,1 à 31,25 mg/kg de poids vif par jour jusqu'à la mort	X	X		X	X	X	X	X	X		X	(122)
Poulet	Halowax 1014; voie orale, 0 à 2500 mg/kg de nourriture, chaque jour jusqu'à la mort	X											(124)
Dinde	Halowax 1014 et 1051; voie orale, de 0 à 100 mg/kg de nourriture, chaque jour jusqu'à la mort	X											(123)
Lapin	Tri- à hexa-CN; injection S.C., 30 mg chaque jour jusqu'à la mort	X											(110)
Rat	Tri- à hexa-CN; inhalation, 1,2 mg/m^3 (moy.) chaque jour jusqu'à la mort	X											(111)
Rat	Tri- à hexa-CN; inhalation, 0,57 à 10,97 mg/m^3; aussi dans la nourriture, chaque jour jusqu'à la mort	X											(137)

*CN = Chloronaphtalènes; Halowax 1014; mélange de penta- et d'hexa-CN; Halowax 1051: surtout de l'octa-CN.

**Panc. = Pancréas; G. sur. = Glandes surrénales; Int. = Intestin; V.b. = Vésicule biliaire; Poum. = poumon; G. lymp. = Ganglions lymphatiques; Rep. = Appareil reproducteur.

dans ces tissus que les teneurs plasmatiques avaient chuté. Cependant, l'administration thérapeutique de vitamine A a généralement été inefficace.

Chez la volaille aussi, les chloronaphtalènes ont produit des lésions hépatiques qui se caractérisaient par une hypertrophie du foie et des signes de fibrose[123-124]. La quantité de vitamine A emmagasinée présentait une corrélation inverse avec l'importance de l'exposition aux chloronaphtalènes. L'Halowax 1014 s'est avéré le produit le plus toxique pour le foie.

Des essais en laboratoire portant sur l'hépatotoxicité des chloronaphtalènes ont démontré que l'atrophie jaune du foie pouvait être provoquée par l'administration des composés par voie orale ou par injection chez le lapin[110] et chez le rat[111, 137]. Cet état pathologique reflète bien celui noté dans les cas de décès par exposition professionnelle. Le foie était de taille réduite et le parenchyme était disparu dans un grand nombre de zones où le stroma s'était affaissé; on notait des taches de régénération jaunes à d'autres endroits. L'une des récentes découvertes, peu nombreuses, faites dans ce domaine a trait au fait que les chloronaphtalènes provoquent une diminution, proportionnelle à la dose, de la respiration au niveau des mitochondries hépatiques du rat. Cet effet a été noté tant in vitro[152] qu'in vivo[94]. L'effet in vivo a été observé moins d'une heure après l'injection de chloronaphtalène. Il est tentant de supposer qu'il s'agit de l'anomalie biochimique responsable de la résorption des cellules parenchymateuses du foie notée à l'examen histologique lors d'autres études.

5.4.5 Effets systémiques: autres états pathologiques

L'attention a surtout été portée sur l'intoxication hépatique, mais les résultats d'autopsie ont montré que plusieurs autres organes pouvaient aussi être touchés. Une étude des rapports d'autopsie de cas d'exposition professionnelle (Tableau 5.6) a permis de constater que l'atteinte du pancréas n'était pas rare et qu'elle se caractérisait par de l'oedème, par une dégénérescence des cellules des acini et des îlots ainsi que par une nécrose des tissus adipeux. On a de plus signalé à quelques reprises des lésions du rein se traduisant par une dégénérescence des glomérules et des tubules. Les glandes surrénales peuvent subir une dégénérescence parenchymateuse. On a aussi observé une hypertrophie des ganglions lymphatiques et du coeur. Dans plusieurs cas, on a constaté un oedème pulmonaire; l'atteinte de la muqueuse intestinale a été caractérisée par l'inflammation, l'hypertrophie et les hémorragies.

On pouvait noter chez tous les animaux domestiques étudiés (Tableau 5.7) une tendance aux lésions du rein qui se traduisaient par un oedème des glomérules et une dégénérescence des tubules. Les vaches présentaient un oedème pancréatique ainsi

qu'une fibrose et une dégénérescence des cellules des acini. Les ganglions lymphatiques étaient tuméfiés. La muqueuse intestinale présentait souvent une inflammation et une dilatation kystique des glandes digestives. On a aussi noté une distension et un épaississement des parois de la vésicule biliaire. Des anomalies de l'appareil reproducteur sont apparues chez le bétail, le porc et le mouton; on a noté une tuméfaction et une métaplasie épidermoïde des épididymes, des vésicules séminales et du vagin. La congestion et l'hémorragie utérines étaient courantes chez le mouton. On a noté, chez ce même animal, de l'hémorragie et de la congestion au niveau de la rate, des glandes surrénales, du coeur et des poumons. Cette description plutôt fragmentée des états pathologiques touchant les divers organes s'explique en partie par le fait que les réactions varient d'une espèce à l'autre, que le traitement des animaux n'a pas été uniforme et que le protocole d'examen clinique a manqué de constance.

5.4.6 Anomalies de la reproduction

Les anomalies de l'appareil reproducteur dont il vient tout juste d'être question (Section 5.4.5) pour le bétail, le porc et le mouton (c'est-à-dire métaplasie épidermoïde des vésicules séminales, des épididymes et des parois du vagin, congestion et hémorragie utérines et dégénérescence testiculaire) peuvent être liées à certaines communications faisant état d'une hyposécrétion de sperme chez les taureaux[151] et de cas d'avortements chez les vaches et les brebis[122, 135]. Il y avait aussi diminution de la production de lait chez les vaches souffrant d'hyperkératose bovine[119].

On a évalué la production d'oeufs chez des poules exposées à l'Halowax 1014[124]. La relation dose-réaction obtenue était la suivante: 2500 ppm - mort des poules; 100 ppm jusqu'à l'âge de 28 semaines - production nulle; 20 ppm - faible pouvoir d'éclosion; 4 ppm - aucun effet. La dose de 20 ppm administrée aux jeunes poules était embryotoxique pour 84 pour cent des oeufs pondus. On n'a pas déterminé si c'était les pondeuses qui étaient affectées ou s'il s'agissait d'un effet tératogène. La seule autre information dont nous disposons sur le pouvoir tératogène des chloronaphtalènes nous vient d'une étude effectuée sur des grenouilles[153]. Des têtards de Rana agilis ont été exposés à du Halowax 1014 présent dans l'eau en concentrations de 0,1 et 0,05 ppm. La dose de 0,1 ppm s'est avérée mortelle pour 52 pour cent des larves en 18 heures; la métamorphose des têtards ayant survécu a été retardée de trois semaines. Des modifications histologiques des glandes endocrines (thyroïdes) ont fait supposer une action endocrinienne.

En somme, nous disposons de peu d'études épidémiologiques ou contrôlées concernant les effets sur la reproduction. Nos connaissances actuelles ne permettent pas d'élucider le mécanisme d'action de ces substances.

5.5 Résumé

Les inquiétudes relatives à l'empoisonnement par les chloronaphtalènes ont pour origine l'apparition d'une maladie de la peau (acné chlorique) et d'effets systémiques chez des ouvriers suite au contact avec des chloronaphtalènes, ou à l'inhalation, au cours de divers processus de fabrication. Le contact prolongé avec des naphtalènes chlorés, lié à un certain manque d'hygiène, se traduisait souvent par l'apparition de chloracné appelée "maladie des câbles". Cette maladie de la peau se caractérise par la formation de comédons dans les acini des glandes pilosébacées qui dégénèrent en réactions inflammatoires et provoquent la destruction des glandes.

On a démontré que les réactions systémiques affectaient une grande variété de tissus et d'organes et qu'elles pouvaient être fortement débilitantes et causer des lésions progressives du rein et du foie. Une corrélation a été établie entre les cas de décès et l'inhalation de vapeurs de chloronaphtalène; on a constaté des lésions importantes de certains tissus et organes, surtout une atrophie jaune du foie caractérisée, du point de vue clinique, par de l'ictère. De nombreuses histoires de cas indiquent que les lésions importantes du foie et le décès constituent des réactions tardives apparaissant plusieurs semaines ou plusieurs mois après la fin de l'exposition. Ce phénomène peut être attribué au passage continu dans la circulation de chloronaphtalènes emmagasinés dans les tissus adipeux. Le temps nécessaire pour se remettre d'une intoxication aux chloronaphtalènes, qu'il s'agisse d'une acné chlorique ou d'effets systémiques, varie de plusieurs mois à plus d'un an.

Les niveaux d'exposition professionnelle provoquant des réactions toxiques chez l'homme n'ont pas été déterminés. On a tenté, à l'aide d'études de toxicité portant sur des animaux de laboratoire et d'évaluations comparatives de l'exposition chez des animaux domestiques, d'élaborer un modèle des réactions toxiques chez l'homme et de déterminer des relations dose-réaction. Le rat de laboratoire s'est révélé relativement résistant à l'exposition aux chloronaphtalènes, survivant à des expositions alimentaires de 15 mg/jour par animal et à des niveaux d'inhalation de 10 mg/m^3 d'air pendant plusieurs mois sans montrer de signes apparents d'intoxication. Le bétail se trouve à l'autre extrême de la gamme de sensibilité; les animaux souffrent d'hyperkératose bovine à de très faibles expositions et une seule administration de

1,0 g du produit est mortelle chez le veau. Dans l'ensemble, la sensibilité et les réactions à l'égard des chloronaphtalènes varient grandement d'une espèce à l'autre. Le lapin s'est révélé l'animal qui se prête le mieux à l'induction de l'acné chlorique. L'ensemble des réactions notées chez l'homme n'a cependant pu être obtenu chez une seule espèce.

Les chloronaphtalènes peuvent être absorbés au niveau de la peau, des poumons et de l'intestin et tendent à s'accumuler dans les dépôts lipidiques. Il y a accumulation dans les acini pilosébacés et les tissus adipeux et, dans une moindre mesure, dans le cerveau, les reins et d'autres tissus. L'excrétion se fait par l'urine et la bile, surtout par l'excrétion urinaire de métabolites conjugués. On a montré que les oxygénases microsomiques du foie pouvaient être induites par des naphtalènes chlorés, mais l'on n'a pas encore trouvé la relation entre ces réactions et la détoxication des chloronaphtalènes ou, peut-être, une potentialisation de la toxicité de ces produits.

Les données obtenues chez l'animal, malgré leur caractère disparate, et l'étude des cas d'exposition professionnelle permettent de dire que la toxicité des mono- et dichloronaphtalènes est faible ou pratiquement nulle. Cette conclusion semble aussi s'appliquer à l'octachloronaphtalène. Ce sont les tétra-, penta- et hexachloronaphtalènes qui contribuent le plus à la toxicité des chloronaphtalènes. Il existe une relation dose-réaction mais celle-ci est impossible à quantifier chez l'homme. Chez ce dernier, les effets toxiques de chloronaphtalènes ont tendance à être graduels et, aux doses élevées, à se généraliser pour toucher plusieurs organes et appareils. Aucune corrélation entre la toxicité et le sexe ou l'âge n'a été démontrée chez la population ayant subi une exposition professionnelle.

Il est possible de conclure, en se basant sur l'étude de la documentation médicale, les modes d'utilisation passés de ces composés et les très faibles concentrations notées dans l'environnement, qu'il est peu probable que les chloronaphtalènes présentent des risques de toxicité pour la population canadienne. Une mise en garde est cependant de rigueur: nous ne disposons d'aucune étude permettant de prévoir les effets éventuels d'une exposition continue et à long terme à des concentrations très faibles de ces composés.

6. RÉGLEMENTATIONS ET LIGNES DIRECTRICES

On trouve assez rarement dans la documentation des renseignements sur les réglementations, les normes et les lignes directrices relatives à l'utilisation des substances toxiques. La Division de la surveillance et des critères du ministère de la Santé nationale et du Bien-être social a donc contacté pour nous le Registre international des substances chimiques potentiellement toxiques (RISCPT), à Genève, afin d'obtenir des informations relatives aux réglementations sur les chloronaphtalènes dans ses pays membres. Le taux de réponses a été décevant: le Japon et les États-Unis ont été les seuls pays à répondre. Cette absence de réponses peut cependant aussi indiquer que seulement quelques pays ont une législation portant expressément sur les chloronaphtalènes.

Nous disposons cependant de plus d'informations dans le domaine de la santé au travail. L'American conference of Governmental Industrial Hygienists publie des lignes directrices sur l'exposition professionnelle, les seuils admissibles d'expositions (TLV® - Threshold Limit Values) pour des substances toxiques (dont certains chloronaphtalènes) présentes dans le milieu de travail. Plusieurs pays et certaines provinces canadiennes ont inclus ces seuils admissibles d'exposition dans leur législation sur la santé au travail.

6.1 Seuils admissibles d'exposition de l'ACGIH

Les seuils admissibles d'exposition (TLV®) actuels pour les chloronaphtalènes[154] sont présentés au Tableau 6.1. On pourra trouver dans la Documentation of the Threshold Limit Values for Substances in Workroom Air[155] les critères ayant servi de base à l'élaboration de ces seuils. L'hexa- et l'octachloronaphtalène sont désignés comme des substances pouvant contribuer à l'exposition générale par voie cutanée, que ce soit par exposition aérienne ou, plus particulièrement, par contact direct.

Tableau 6.1 - Seuils admissibles d'expositions (TLV®) pour les chloronaphtalènes(154)

Chloronaphtalènes	TLV® - C.M.P.T. mg/m³	TLV® - N.E.C.D. mg/m³
Trichloronaphtalènes	5,0	10,0
tétrachloronaphtalènes	2,0	4,0
Pentachloronaphtalènes	0,5	2,0
Hexachloronaphtalènes*	0,2	0,6
Octachloronaphtalènes*	0,1	0,3

* Désignés comme substances pouvant contribuer à l'exposition générale par voie cutanée.

TLV - C.M.P.T. Concentration moyenne pondérée en fonction du temps pour une journée normale de travail de huit heures ou une semaine normale de travail de 40 heures à laquelle presque tous les ouvriers peuvent être exposés de façon répétitive, jour après jour, sans subir d'effets nocifs.

TLV - N.E.C.D. (Niveau d'exposition de courte durée) - Concentration maximale à laquelle les ouvriers peuvent être exposés de façon continue pendant une période pouvant atteindre 15 minutes sans souffrir: (1) d'irritation, (2) de lésions tissulaires chroniques ou irréversibles, ou (3) de narcose suffisamment importante pour accroître les risques d'accident, nuire à la capacité d'autoprotection ou réduire de façon appréciable l'efficacité au travail, tout cela à la condition que le nombre maximal d'expositions soit de quatre par jour, qu'il y ait une période d'au moins 60 minutes entre chaque exposition et que le seuil admissible d'expositions quotidien (TLV® - C.M.P.T.) ne soit pas dépassé.

6.2 Législations nationales

6.2.1 Canada

Les chloronaphtalènes apparaissent sous la rubrique Produits chimiques d'intérêt potentiel* dans l'annexe de la Loi sur les contaminants de l'environnement(156), mais on ne trouve pas mention de ces substances dans la dernière Liste des produits chimiques d'intérêt potentiels (1982)(157). La déclaration obligatoire des chloronaphtalènes (Section 3.2) ayant été abolie en 1981, seules les dispositions générales de la Loi sur les contaminants de l'environnement(158) s'appliquent, de façon particulière:

> La personne qui, pour la première fois, fabrique ou importe, au cours d'une année civile, plus de cinq cents kilogrammes d'un composé chimique doit, dans les trois mois suivant la date de fabrication ou d'importation de ladite quantité, communiquer au Ministre le nom du composé, la quantité fabriquée ou importée pendant l'année et tout renseignement qu'il possède concernant le danger que constitue le composé pour la santé ou l'environnement. (23-24 ELIZ. II, c. 72, s. 4(6))

6.2.2 États-Unis

Les renseignements présentés plus bas ont été fournis par le correspondant des États-Unis au Registre international des substances chimiques potentiellement toxiques (RISCPT)(159).

6.2.2.1 Occupational Safety and Health Administration (OSHA)

Les normes actuelles de l'OSHA relatives aux niveaux d'exposition admissibles en milieu de travail portent sur cinq classes de chloronaphtalènes regroupés en fonction du degré de chloration. Les limites d'exposition vont de 5 mg/m^3 (8 h - C.M.P.T.) pour les trichloronaphtalènes à 0,1 mg/m^3 pour l'octachloronaphtalène (29 CFR 1910,1000) et sont, de fait, identiques aux TLV® - C.M.P.T. présentés au Tableau 6.1.

---

*Les produits chimiques d'intérêt potentiel sont des substances qui pourraient être à l'origine de problèmes de contamination de l'environnement, mais qui ne suscitent pas assez de préoccupations pour qu'on les place dans la liste des produits chimiques d'intérêt prioritaire (composés pour lesquels une réglementation ou des mesures restrictives sont à l'étude ou pour lesquels on recherche activement des renseignements concernant les utilisations commerciales, les effets biologiques et le comportement dans l'environnement)(157).

6.2.2.2 Environmental Protection Agency (EPA)

Cet organisme américain voit à l'application de plusieurs lois relatives à la protection de l'environnement aux États-Unis. Les chloronaphtalènes font actuellement l'objet de mentions particulières dans quatre lois: Federal Water Pollution Control Act, Clean Water Act, Resource Conservation and Recovery Act et Toxic Substances Control Act.

Un seul chloronaphtalène, le 2-chloronaphtalène, fait partie de la liste des polluants toxiques de la Federal Water Pollution Control Act (40 CFR 401.15). Cependant, aucune directive relative aux effluents ne limite de façon précise le rejet de ce produit chimique.

Un document relatif aux critères de la qualité de l'eau[45] a été publié pour les chloronaphtalènes conformément aux dispositions du paragraphe 304 (a) (1) du Clean Water Act. Il a cependant été impossible de déterminer des critères pour la santé humaine étant donné le manque de données sur ces substances (Federal Register, 45: 79318 (1980)).

Un naphtalène chloré, le 2-chloronaphtalène, est identifié comme déchet toxique dangereux en vertu du paragraphe 3001 du Resource Conservation and Recovery Act (40 CFR 261.33 (f)), quand il se présente sous la forme d'un produit chimique ou d'un intermédiaire de fabrication commerciale rejeté ou quand il est contenu dans des résidus de nettoyage résultant d'un déversement du produit chimique considéré comme produit commercial. Les déchets, conformément au paragraphe 3001, font l'objet d'une gestion "complète" comprenant la production, le transport, le traitement et le stockage ou l'élimination. Cependant, les entreprises produisant moins de 1000 kg du produit par mois, ce qui est toujours le cas en ce qui concerne les chloronaphtalènes, ne sont pas tenus de se conformer à la réglementation.

Dans le cas des produits chimiques que l'on soupçonne d'être toxiques, on recommande qu'ils soient étudiés par l'Interagency Testing Committee en vertu du paragraphe 4 (e) du Toxic Substances Control Act. Effectivement, les chloronaphtalènes ont fait l'objet d'une telle recommandation en 1978 (Federal Register, 43: 16684 (1978)). Toutefois, comme ils ne sont plus produits aux États-Unis et que les quantités qui y sont importées sont faibles, l'EPA ne requiert plus que de tels essais soient effectués (Federal Register, 46: 54491 (1981)).

6.2.3 Japon[160, 161]

En 1979, les chloronaphtalènes contenant plus de trois atomes de chlore (tétra- à octachloronaphtalène) ont été désignés comme produits chimiques désignés en vertu de la loi relative à l'examen et à la réglementation de la fabrication, etc., des substances chimiques. Les produits chimiques désignés sont les substances qui, selon le gouvernement du Japon, présentent une toxicité chronique et un potentiel élevé d'accumulation biologique. Les chloronaphtalènes, qui forment l'une des trois seules classes de produits chimiques à avoir été désignés de la sorte (les deux autres étant les biphényles polychlorés et l'hexachlorobenzène), sont soumis à des restrictions de production et d'importation. De plus, la production, l'importation et l'utilisation de ces composés ne sont approuvées que dans le cas où ces produits sont indispensables et ne peuvent être remplacés par d'autres; toutes les opérations doivent être effectuées dans un système totalement clos.

Au Japon, les composés organochlorés en général font l'objet d'une réglementation en ce qui a trait à l'immersion et à l'incinération en mer, cela en vertu des dispositions respectives de la Loi sur l'élimination des déchets et le nettoyage public et de la Loi relative à la prévention de la pollution et des désastres maritimes. Les chloronaphtalènes sont donc régis par ces deux lois.

6.2.4 Autres pays

En Suède, la limite d'exposition en huit heures (C.M.P.T.) est de 0,2 mg/m^3, le niveau d'exposition de courte durée étant de 0,6 mg/m^3 pour l'ensemble des chloronaphtalènes. Cela veut dire que la somme des concentrations de chacun des chloronaphtalènes ne peut excéder 0,2 mg/m^3 (C.M.P.T.) ou 0,6 mg/m^3 (exposition de courte durée) dans l'air des lieux de travail[23, 162]. Les limites de l'exposition professionnelle aux chloronaphtalènes en U.R.S.S. et en Allemagne de l'Est sont, respectivement, de 0,5 mg/m^3 et de 1 mg/m^3[24].

RÉFÉRENCES

1. Laurent, A., "Sur les chlorures de naphtaline", Ann. Chim. Phys., 52:275 (1833).

2. Trotter, J., "The crystal structure of 1,3-dichlornaphthalene", Can. J. Chem., 39:1964 (1961).

3. Brinkman, U.A. Th. et H.G.M. Reymer, "Polychlorinated naphthalenes", J. Chromatog., 127:203 (1976).

4. Ingold, C.K., Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2e édition, pp. 191-192. Ithaca, NY: Cornell University Press (1969).

5. Kover, F.D., Environmental Hazard Assessment Report: Chlorinated Naphthalenes, U.S. Environmental Protection Agency. NTIS Document No. PB248-834 (Décembre 1975).

6. McKinney, J.D., P.W. Albro et J.R. Hass, "Some structural aspects of chloroacneigenic polychlorinated naphthalenes", Chemosphere, 10(9):N15 (1981).

7. Coffey, S. (éd.), Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2e édition, Volume 3, partie G, pp. 153-160. New York: Elsevier Scientific Publishing Company (1978).

8. Voir pour exemples: Turner, E.G. et W.P. Wynne, "Tetrachloronaphthalenes derived from dichloronaphthalene tetrachlorides and from trichloronaphthalene-sulphonic acids", J. Chem. Soc., pp. 243-257 (1941).

9. Armstrong, H.E., "Isomeric naphthalene derivatives", Chem. News, 58:295 (1888).

10. Hardie, D.W.F., "Chlorinated naphthalenes", dans Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2e édition, volume 5, pp. 297-303. Toronto: John Wiley and Sons (1964).

11. Dressler, H., "Chlorinated naphthalenes", dans Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3e édition, volume 5, pp. 838-843. Toronto: John Wiley and Sons (1979).

12. Technical data sheets of the Koppers Company (1973).

    Cité par Kover, référence (5), et Brinkman et Reymer, référence (3).

13. Geyer, H., A.G. Kraus et W. Klein, "Relationship between water solubility and bioaccumulation potential of organic chemicals in rats", Chemosphere, 9:277 (1980).

    Cette référence cite des résultats non publiés de L. Weil comme source de la solubilité dans l'eau du tétrachloronaphthalène-1,2,3,4.

14. Callahan, M.A. et al., Water-Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants. Volume I: Introduction and Technical Background, Metals and Inorganics, Pesticides and PCBs, U.S. Environmental Protection Agency. NTIS Document No. PB80-204373 (Décembre 1979).

15. Brinkman, V.A. Th., A. de Kok, H.G.M. Reymer et G. de Vries, "Analysis of polychlorinated naphthalenes by high-performance liquid and thin-layer chromatography", J. Chromatog., 129:193 (1976).

16. Cancelj, L. et D. Hadzi, "Infra-red spectra of polychloronaphthalenes", Spectrochimica Acta, 7:274 (1955).

17. Dreisbach, R.R., Pressure-Volume-Temperature Relationships of Organic Compounds, 3e édition. Sandusky, OH: Handbook Publishers Inc. (1952).

18. Armour, J.A. et J.A. Burke, "Behaviour of chlorinated naphthalenes in analytical methods for organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls", J. Assoc. Off. Anal. Chem., 54:175 (1971).

19. Erickson, M.D., R.A. Zweidinger, L.C. Michael et E.D. Pellizzari, Environmental Monitoring Near Industrial Sites: Polychloronaphthalenes, U.S. Environmental Protection Agency. NTIS Report No. PB281-687 (Juin, 1977).

20. Erickson, M.D., L.C. Michael, R.A. Zweidinger et E.D. Pellizzari, "Sampling and analysis for polychlorinated naphthalenes in the environment", J. Assoc. Off. Anal. Chem., 61:1335 (1978).

21. Erickson, M.D., L.C. Michael, R.A. Zweidinger et E.D. Pellizzari, "Development of methods for sampling and analysis of polychlorinated naphthalenes in ambient air", Environ. Sci. Technol., 12:927 (1978).

22. Lewis, R.G., A.R. Brown et M.D. Jackson, "Evaluation of polyurethane foam for sampling of pesticides, polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in ambient air", Anal Chem., 49:1668 (1977).

23. Andersson, K., J-O. Levin et C-A. Nilsson, "Sampling of polychlorinated aromatics in workroom air using Amberlite XAD-2 resin", Chemosphere, 10:137 (1981).

24. Schaffernicht, von H., "Die analytische Bestimmung chlorieter Naphthaline in arbeitshygienisch bedeutsamen Konzentrationsbereichen", Z. ges. Hyg., 24(12):593 (1978).

25. Goerlitz, D.F. et L.M. Law, "Determination of chlorinated insecticides in suspended sediment and bottom material", J. Assoc. Off. Anal. Chem., 57:176 (1974).

26. Takeshita, R. et H. Yoshida, "Studies on environmental contamination by polychlorinated naphthalenes (PCN): II. Determination of PCN in biological samples by gas-liquid chromatography", Eisei Kagaku, 23(6):365 (1977).

27. Takeshita, R. et H. Yoshida, "Studies on environmental contamination by polychlorinated naphthalenes (PCN): III. Contamination of human body", Eisei Kagaku, 25(1):24 (1979)

28. Dougherty, R.C. et al., "Negative chemical ionization studies of human and food chain contamination with xenobiotic chemicals", Environ. Hlth. Perspectives, 36:103 (1980).

29. Dougherty, R.C., "Negative chemical ionization mass spectrometry: Applications in environmental analytical chemistry", Biomed. Mass Spec., 8:283 (1981).

30. Cooke, M., D.J. Roberts et M.E. Tillett, "Polychlorinated naphthalenes, polychlorinated biphenyls and Σ-DDT residues in British birds of prey", Sci. Total Environ., 15:237 (1980).

31. Holden, A.V. et K. Marsden, "Single-stage clean-up of animal tissue extracts for organochlorine residue analysis", J. Chromatog., 44:481 (1969).

32. Zitko, V., "Problems in the determination of polychlorinated biphenyls", Int. J. Environ. anal. Chem., 1:221 (1972).

33. Hutzinger, O., S. Safe et V. Zitko, "Analysis of chlorinated aromatic hydrocarbons by exhaustive chlorination: Qualitative and structural aspects of the perchloro-derivatives of biphenyl, naphthalene, terphenyl, dibenzofuran, dibenzodioxin and DDE", Int. J. Environ. Anal. Chem., 2:95 (1972).

34. Brinkman, U. A. Th., G. de Vries, A. de Kok et A.L. de Jonge, "Discrimination between polychlorinated naphthalenes and polychlorinated biphenyls", J. Chromatog., 152:97 (1978).

35. Cooke, M., G. Nickless, A.M. Prescott et D.J. Roberts, "Analysis of polychlorinated naphthalenes, polychlorinated biphenyls and polychlorinated terphenyls via carbon skeleton gas-liquid chromatography", J. Chromatog., 156:293 (1978).

36. Cooke, M. G. Nickless et D.J. Roberts, "Carbon skeleton-gas chromatographic techniques and their applications", J. Chromatog., 187:47 (1980).

37. Cooke, M. et D.J. Roberts, "Carbon skeleton capillary gas chromatography", J. Chromatog., 193:437 (1980).

38. Gulan, M.P., D.D. Bills et T.B. Putnam, "Analysis of polychlorinated naphthalenes by gas chromatography and ultraviolet irradiation", Bull. Environ. Contam. Toxicol., 11:438 (1974).

39. Vos, J.G. et al., "Identification and toxicological evaluation of chlorinated dibenzofuran and chlorinated naphthalene in two commercial polychlorinated biphenyls", Fd. Cosmet. Toxicol., 8:625 (1970).

40. Goerlitz, D.F. et L.M. Law, "Chlorinated naphthalenes in pesticide analysis", Bull. Environ. Contam. Toxicol., 7:243 (1972).

41. Beland, F.A. et R.D. Geer, "Identification of chlorinated naphthalenes in Halowaxes 1031, 1000, 1001 and 1099", J. Chromatog., 84:59 (1973).

42. Stalling, D.L. et J.N. Huckins, "Reverse phase thin layer chromatography of some Aroclors, Halowaxes, and pesticides", J. Assoc. Off. Anal. Chem., 56:367 (1973).

43. Brinkman, U.A. Th. et A. de Kok, "High-performance liquid chromatographic analysis of the heptachloronaphthalenes present in Halowax 1051", J. Chromatog., 129:451 (1976).

44. Farwell, S.O., F.A. Beland et R.D. Geer, "Interrupted-sweep voltammetry for the identification of polychlorinated biphenyls and naphthalenes", Anal. Chem., 47:895 (1975).

45. EPA, Ambient Water Quality Criteria for Chlorinated Naphthalenes, U.S. Environmental Protection Agency. NTIS Document No. PB81-117426 (Octobre 1980).

46. Second Report of the TSCA Interagency Testing Committee to the Administrator, Environmental Protection Agency and Information Dossiers on Substances Designated, U.S. Toxic Substances Control Act Interagency Testing Committee. NTIS Document No. PB285-439 (Avril 1978).

47. Smith, H.A. et H. Bikales (éds.), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, volume 10, p. 653 ff. Toronto: John Wiley and Sons (1969).

48. Klingsberg, E., "Polyhalonaphthols", U.S. Patent 3,651,154 (21 mars, 1972) -- to American Cyanamid Co. chem. Abstr., 76:153429r (1972).

49. Medcalf, E.C., "Hydrocarbon fuel additive", U.S. Patent 4,286,969 (1er septembre, 1981) --à B.W.M. Corporation, États-Unis. Chem. Abstr. 95:172452b (1981).

50. Klingsberg, E., "Synthesis of condensed hetrocyclic systems from octachloronaphthalene", Tetrahedron, 28:963 (1972).

51. Rafikov, S.R., V.V. Rode et I.V. Zhuravleva, "New methods for improving thermal stabilities of polymers", European Polymer J. (supplément), (1969) pp. 395-399.

52. Lewis, C.E. et K. O'Brien, "Modified extraction of avocado oil for analysis by refractometry", Laboratory Practice, 27:865 (1978).

53. Liu, K-J., "Nuclear magnetic resonance studies of polymer solutions: I, poly(methylmethacrylates)", J. Polymer Sci. A-2, 5:1199 (1967).

54. Chen, O.T. et R.G. Rinker, "Modelling of diffusion-limited homogeneous reactions in supported liquid-phase catalysts", Chem Eng. Sci., 33:1201 (1978).

55. Ladwig, C.C. et R.S.H. Liu, "Energy transfer from the second triplet state of naphthalene and other aromatic compounds", J.Am. Chem. Soc., 98:8093 (1976).

56. Katzenstein, J., G. Magyar et A.C. Seldon, "Laser Q-switching by organic solvents", Opto-Electronics, 1:13 (1969).

57. Ullmann's Encyklopedie de Technishen Chemie, 4e édition, volume 9. Weinheim, Allemagne de l'Ouest: Verlag Chemie (1975).

Cité par Dressler, référence (11).

58. Une déclaration faite par Brinkman et Reymer (référence (3)) en citant une communication personnelle de la compagnie Prodolec (le producteur français de chloronaphthalènes).

59. "Loi des contaminants de l'environnement: Chlorobiphényl Règlement No 1", La Gazette du Canada 2e partie, vol. III, No. 18, pp. 4229-4230 (7 septembre, 1977).

60. "Loi des contaminants de l'environnement: Notice with respect to Candidate Chemicals", La Gazette du Canada, 1re partie, pp. 5040-5047 (23 août, 1980).

61. Information fournie par un fonctionnaire d'Environnement Canada (avril 1982).

62. Information obtenue de fonctionnaires de la Division de l'analyse de l'importation de Statistique Canada et du Laboratoire d'analyse des importations de Revenu Canada (avril 1982).

63. Information fournie par un représentant de la General Motors Canada Inc. (mai 1982).

64. Information obtenue suite à des discussions avec des représentants des manufacturiers de condensateurs au Canada (mai 1982).

65. Information fournie par un représentant de la Dow Chemical Canada Inc. (mai 1982).

66. Information obtenue d'un représentant de la Dominion Colour, Toronto (mai 1982).

67. Information obtenue suite à des discussions avec des représentants de la Canada Colour (une compagnie fournissant les matières premières à l'industrie de la pigmentation) et Harrison and Crossfield (un distributeur de produits chimiques commerciaux), Toronto (mai 1982).

68. Smith, J.G., R.B. McCall et P.K. Chan, "Formation of polychlorinated aromatic compounds during aqueous chlorination", Environ. Pollut., 14:289 (1977).

69. Eiceman, G.A., R.E. Clement et F.W. Karasek, "Analysis of fly ash from municipal incinerators for trace organic compounds", Anal. Chem., 51:2343 (1979).

70. Albro, P.W. et C.E. Parker, "Comparison of the compositions of Aroclor 1242 and Aroclor 1016", J. Chromatog., 169:161 (1979).

71. Crump-Wiesner, H.J., H.R. Feltz et M.L. Yates, "A study of the distillation of polychlorinated biphenyls in the aquatic environment", J. Research U.S. Geol. Survey, 1:603 (1973).

The same article was reprinted in Pesticides Monitoring J., 8:157 (1974).

72. Law, L.M. et D.F. Goerlitz, "Selected chlorinated hydrocarbons in bottom material from streams tributary to San Francisco Bay", Pesticides Monitoring J., 8:33 (1974).

73. Minagawa, K., Y. Takizawa, T. Kitajima et Y. Toda, "Polychlorinated naphthalenes in the surrounding environment of a reproduction factory of used transformer oil", Jpn. J. Ind. Health, 18:416 (1976).

74. Kuehl, D.W. et al., "Negative chemical ionization studies of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and naphthalenes in environmental samples", dans Environmental Health Chemistry: The Chemistry of Environmental Agents as Potential Human Hazards (Symposium), chapitre 12, pp. 245-261. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers (1979).

75. Cooke, M., G. Nickless, A. Povey et D.J. Roberts, "Poly-chlorinated biphenyls, polychlorinated naphthalenes and polynuclear aromatic hydrocarbons in Severn Estuary (U.K.) Sediments", Sci. Total. Environ., 13:17 (1979).

76. Vannucchi, C., S. Sivieri et M. Ceccanti, "Residues of chlorinated naphthalenes, other hydrocarbons and toxic metals (Hg, Pb, Cd) in tissues of Mediterranean seagulls", Chemosphere, 6:483 (1978).

77. Erickson, M.D. et al., Acquisition and Chemical Analysis of Mothers' Milk for Selected Toxic Substances, U.S. Environmental Protection Agency. NTIS Document No. PB81-231029 (1981).

78. MacKay, D. et A.W. Wolkoff, "Rate of evaporation of low-solubility contaminants from water bodies to atmosphere", Environ. Sci. Technol. J., 7:611 (1973).

79. MacKay, D. et P.J. Leinonen, "Rate of evaporation of low-solubility contaminants from water bodies to atmosphere", Environ, Sci. Technol. J., 9:1179 (1975).

80. Acree, F., M. Beroza et M.C. Bowman, "Codistillation of DDT with water", J. Agric. Food Chem., 11:278 (1963).

81. Chiou, C.T. et M. Manes, "On the validity of the codistillation model for the evaporation of pesticides and other solutes from water solution", Environ. Sci. Technol. J., 14:1253 (1980).

82. Ruzo, L.O., N.J. Bunce, S. Safe et O. Hutzinger, "Photodegradation of polychloronaphthalenes in methanol solution", Bull. Environ. Contam. Toxicol., 14:341 (1975).

83. Ruzo, L.O., N.J. Bunce et S. Safe, "Photoreactions of simple halonaphthalenes", Can. J. Chem., 53:688 (1975).

84. Bunce, N.J., P. Pilon, L.O. Ruzo et D.J. Sturch, "Electron transfer on photolysis of 1-chloronaphthalene in alkane solvents", J. Org. Chem., 41:3023 (1976).

85. Safe, S. et al., "Photodecomposition of halogenated aromatic compounds", dans Chemistry of Pollutants, pp. 43-47.

86. Walker, N. et G.H. Wiltshire, "The decomposition of 1-chloro- and 1-bromonaphthalene by soil bacteria", J. Gen. Microbiol., 12:478 (1955).

87. Okey, R.W. et R.H. Bogan, "Apparent involvement of electronic mechanisms in limiting the microbial metabolism of pesticides", J. Water Pollut. Control Fed., 37:692 (1965).

88. Hansch, C. et A.J. Leo, Substitute Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, p. 339. New York, NY: Wiley - Interscience (1979).

89. Herxheimer, K., "Uber Chlorakne", München med. Wschr., 46:278 (1899).

Cité par Shelly et Kligman, référence (147).

90. Cleary, R.V., J. Maier et G.H. Hitchings, "The metabolism of chlorinated naphthalenes", J. Biol. Chem., 127:403 (1939).

91. Chu, I., V. Secours, D.C. Villeneuve et A. Viau, "Metabolism and tissue distribution of (1,4,5,8-^{14}C)-1,2-dichloronaphthalene in rats", Bull. Environ. Contam. Toxicol., 18:177 (1977).

92. Jacobs, A., E. Hellmund et S.H. Eberle, "Speicherung von organischen Spurenverunreinigungen des Wassers in Körper: Ziet-und Dosisabhämgigkeit der Akkumulation vonn Hexachlororbenzol und Tetrachlorbenzol derivaten im Rattenversuch", Vom Wasser, 48:225 (1977).

93. Ruzo, O.L., S. Safe, D.Jones et N. Platonow, "Uptake and distribution of chloronaphthalenes and their metabolites in pigs", Bull. Environ. Contam. Toxicol., 16:233 (1976).

94. Ohguma, K., "Experimental study of polychlorinated naphthalene (PCN) intoxication: II. Changes in oxidative phosphorylation of liver mitocondria, and in TBA and ATP of the liver", Okayama Igakkai Zasshi, 91(11-12):1461 (1979).

95. Walsh, G.E., K.A. Ainsworth et L. Faas, "Effects and uptake of chlorinated naphthalenes in marine unicellular algae", Bull. Environ. Contam. Toxicol., 18:297 (1977).

96. Green, F.A. et J.M. Neff, "Toxicity, accumulation, and release of three polychlorinated naphthalenes (Halowax 1000, 1013 and 1099) in postlarval and adult grass shrimp, Palaemonetes pugio", Bull. Environ. Contam. Toxicol., 17:399 (1977).

97. Neff. J.M. et C.S. Giam, "Effects of Aroclor 1016 and Halowax 1099 on juvenile horseshoe crabs Limulus polyphemus", dans Vernberg, F.J. et al. (éds.), Physiological Responses of Marine Biota to Pollution, pp. 21-35. New York, NY: Academic Press (1977).

98. Grimmer, H., "Beruflich bedingte Akne durch chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe (Chlorakne Pernakrankheit)", Z. Arbeitsmed. Arbeitzschutz, 5:76 (1955).

99. Cornish, H.H. et W.D. Block, "Metabolism of chlorinated naphthalenes", J. Biol. Chem., 231:583 (1958).

100. Chu, I., V. Secours et A. Viau, "Metabolites of chloronaphthalene", Chemosphere, 6:439 (1976).

101. Chu, I., D.C. Villeneuve, V. Secours et A. Viau, "Metabolism of chloronaphthalenes", J. Agric. Food Chem., 25:881 (1977).

102. Ruzo, L., D. Jones, S. Safe et O. Hutzinger, "Metabolism of chlorinated naphthalenes", J. Agric. Food Chem., 24:581 (1976).

103. Ruzo, O. et al., "Hydroxylated metabolites of chloronaphthalenes (Halowax 1031) in pig urine", Chemosphere, 4:121 (1975).

104. Sundstrom, G. et al., "Methods for the study of metabolism of toxic and persistent chemicals in aquatic organisms as exemplified by chloronaphthalenes", dans Sublethal Effects of Toxic Chemicals on Aquatic Animals: Proceedings of the Swedish-Netherlands Symposium, pp. 177-188. Amsterdam, Netherlands: Elsevier (1975).

105. Safe, S., et al., "The metabolism of chlorinated aromatic pollutants by the frog", Can. J. Zool., 54:1818 (1976).

106. Kawano. S., K. Hirose, S. Iguchi et K. Hiraga, "Toxicological studies of polychlorinated aromatic compounds in female rats", Ann. Rep. Tokyo Metr. Res. Lab. P.H., 30:116 (1979).

107. Wagstaff, D.J., "Effects of chlorinated naphthalenes on liver levels of detoxication enzymes and vitamin A", Toxicol. App. Pharmacol., 25:490 (1973).

108. Ahotupa, M. et A. Aitio, "Effect of chlorinated naphthalenes and terphenyls on the activities of drug metabolizing enzymes in rat liver", Biochem. Biophys, Res. Comm., 93:250 (1980).

109. Cockerline, R., M. Shilling et S. Safe, "Polychlorinated naphthalenes as hepatic microsomal enzyme inducers in the immature male rat", Gen. Pharmacol., 12:83 (1981).

110. Flinn, F.B. et D.E. Jarvik, "Action of certain chlorinated naphthalenes on the liver", Poc. Soc. Exper. Biol. Med., 35:118 (1936).

111. Drinker, C.K., M.F. Warren et G.A. Bennett, "The problem of possible systemic effects from certain chlorinated hydrocarbons", J. Indust. Hyg. Toxicol., 19:283 (1937).

112. Greenburg, L., M.R. Mayers et A.R. Smith, "The systemic effects resulting from exposure to certain chlorinated hydrocarbons", J. Indust. Hyg. Toxicol., 21:29 (1939).

113. McLetchie, N.G.B. et D. Robertson, "Chlorinated naphthalene poisoning", Brit. Med. J., 1:691 (1942).

114. Collier, E., "Poisoning by chlorinated naphthalene", Lancet I, (1983) pp. 72-74.

115. Strauss, N., "Hepato-toxic effects following occupational exposure to Halowax (chlorinated hydrocarbons)", Rev. Gastroenterology. 11:381 (1944).

116. Cotter, L.H., "Pentachlorinated naphthalenes in industry", Am. Med. Assoc. J., 125:273 (1944).

117. Vernot, E.H., J.D. MacEwen, C.C. Haun et E.R. Kinkead, "Acute toxicity and skin corrosion data for some organic and inorganic compounds and aqueous solutions", Toxicol. Appl. Pharmacol., 42:417 (1977).

118. Kimbrough, R. et al., "Animal Toxicology", Environ. Hlth. Perspectives, 24:173 (1978).

119. Bell, W.B., "The relative toxicity of the chlorinated naphthalenes in experimentally produced bovine hyperkeratosis (X-disease)", Vet. Med., 48:135 (1953).

120. Link, R.P., J.C. Smith et D.I. Newton, "Toxic effect of chlorinated naphthalenes in pigs", J. Amer. Vet. Med. Assoc., 133:83 (1958).

121. Huber, W.G. et R.P. Link, "Toxic effects on hexachloronaphthalene on swine", Toxicol. Appl. Pharmacol., 4:257 (1962).

122. Brock, W.E., E.W. Jones, R. MacVicar et L.S. Pope, "Chlorinated naphthalene intoxication in sheep", Am. J. Vet. Res., 18:625 (1957).

123. Pudelkiewicz, W.J., R.V. Boucher, E.W. Callenbach et R.C. Miller, "Some physiological responses of broad Breasted bronze poults to chlorinated naphthalene", Poultry Sci., 37:185 (1958).

124. Pudelkiewicz, W.J., R.V. Boucher, E.W. Callenbach et R.C. Miller, "Some physiological responses of New Hampshire chickens to a mixture of penta- and hexachloronaphthalenes", Poultry Sci., 38:424 (1959).

125. Jones, A.T., "The etiology of acne with special reference to acne of occupational origin", J. Indust. Hyg. Toxicol., 23:290 (1941).

126. Mayers, M.R. et A.R. Smith, "Systemic effects from exposure to chlorinated naphthalenes", N.Y. State Indust. Bull., 21:30 (1942).

127. Good, C.K. et N. Pensky, "Halowax acne ("cable rash"). A. Cutaneous eruption in marine electricians due to certain chlorinated naphthalenes and diphenyls", Arch. Dem. Syph., 48:251 (1943).

128. Kleinfeld, M., J. Messite et R. Swencicki, "Clinical effects of chlorinated naphthalene exposure", J. Occup. Med., 14:377 (1972).

129. Olafson, P., "Hyperkeratosis (X-disease) of cattle", Cornell Vet., 48:135 (1947).

130. Sikes, D. et M.E. Bridges, "Experimental production of hyperkeratosis (X-disease) of cattle with a chlorinated naphthalene", Science, 116:506 (1952).

131. Olson, C., "Bovine hyperkeratosis (X-disease, highly chlorinated naphthalene poisoning) historical review", Adv. Vet. Sci. Comp. Med., 13:101 (1969).

132. Bohosiewicz, M. et M. Houszka, "Hyperkeratoza cielqt na tle przewleklego zatrucia chlorowanymi naftalenami (hyperkeratosis of calves in chronic intoxication with chlorinated naphthalenes)", Medycyna Weterynaryjna, 29(10):610 (1973).

133. Vos, J.G., J.S. Reinders, J. Kroneman et J.H. Pennings, "Hyperkeratose bij runderen veroorzaakt door chloornattalenen en polychloorbifenylen, afkomstig uit rubbermmatten", Tijdschr. Diergemeesk, 96:1577 (1971).

134. Vos, J.G., J.S. Reinders, J. Kroneman et J.H. Pennings, "Hyperkeratosis in cattle due to contamination of rubber mats by chlorinated naphthalenes and polychlorobiphenyls", Netherlands J. Vet. Sci., 5:84 (1972).

135. Beck, J.L., C.C. Beck et D.J. Ellis, "Hyperkeratosis in a heifer, a case report", Vet. Med./Small Animal Clinician, 67:755 (1972).

136. Fleckinser, R., G. Stevenin, M. Agnet et L. Richou-Bac, "Un cas d'intoxication collective des bovins par les dérivés chlorés du naphtalène", Bull. Acad. Vet. France, 49:459 (1976).

137. Bennett, G.A., C.K. Drinker et M.F. Warren, "Morphological changes in the livers of rats resulting from exposure to certain chlorinated hydrocarbons", J. Ind. Hyg. Toxicol., 20:97 (1938).

138. Teleky, L., "Die Pernakrankeit (chloracne)", Klin. Wchnschr., 6:845 et 897 (1927).

139. Schwartz, L., "Dermatitis from synthetic resins and waxes" Am. J. Pub. Hlth., 26:586 (1936).

140. Mayers, M.R. et M.G. Silverberg, "Skin conditions resulting from exposure to certain chlorinated hydrocarbons", J. Indust. Hyg. Toxicol., 20:244 (1938).

141. Schwartz, L., "An outbreak of Halowax acne ("cable rash") among electricians", Am. Med. Soc. J., 122:158 (1943).

142. Höfs, W., "Ungewöhnliche Entstehungsweise einer kindlichen Halogenwachsakne", Derm. Wschr., 135:1 (1957).

143. Hertzberg, J.J., "Chlorakne nach Genuss von chloriertem Paraffin", Derm. Wschr., 119:425 (1947).

144. Teller, H., "Toxikodermie nach Genuss von wahrscheinlich chloriertem Mineralfelt", Arch. Derm. Syph., 186:442 (1947).

145. Fulton, W.B. et J.L. Mathews, "Dermatological and systemic effects of hexachloro-naphthalene and chlorodiphenyl", Comm. Penn. Dept. Labour and Ind. Spec. Bull., No. 43 (1936).

146. Braun, W., "Experimentelle Untersuchungen iber die Entstehung der Chloracne", Arch. Derm. Syph., 200:354 (1955).

147. Shelley, W.B. et A.M. Kligman, "The experimental production of acne by penta- and hexachloronaphthalenes", A.M.A. Arch. Derm., 75:689 (1957).

148. Hambrick, G.W. et H. Blank, "A microanatomical study of the response of the pilosebaceous apparatus of the rabbit's ear canal", J. Invest. Derm., 26:185 (1956).

149. Hambrick, G.W., "The effect of substituted naphthalenes on the pilosebaceous apparatus of rabbit and man", J. Invest. Derm., 28:89 (1957).

150. Plewig, G., "Lokalbehandlung der Chloracne (Halowaxacne) mit Vitamin A-Säure", Hautarzt, 21:465 (1970).

151. Vlahos, K., K. McEntee, P. Olafson et W. Hansel, "Destruction and restoration of spermatogenesis in a bull experimentally poisoned with highly chlorinated naphthalene", Cornell Vet., 45:198 (1955).

152. Ohguma, K., "Experimental study of polychlorinated naphthalene intoxication. I. Effect of PCNs on oxidative phosphorylation of rat liver mitocondria in a test tube", Okayama Igakkai Zasshi, 91(11-12):1455 (1979).

153. Buggiani, S.S., "The effects of polychlorinated naphthalenes (PCN) on metamorphosis of Rana agilis tadpoles", Developments in Animal Veterinary Science, 6:326 (1980).

154. ACGIH, TLVs Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents in the Workroom Environment with Intended Changes for 1981. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (1981).

155. ACGIH, Documentation of the Threshold Limit Values for Substances in Workroom Air, 3e édition. Cincinnatti, OH: American Conference of Governmental Hygienists (1971).

156. "Priority and Candidate Chemicals: Schedule to Environmental Contaminants Act", La Gazette du Canada, 1re partie, 29 novembre 1980, p. 7239.

157. "Priority and Candidate Chemicals: Schedule to Environmental Contaminants Act", La Gazette du Canada, 1re partie, 16 janvier 1982, pp. 431-436.

158. "La loi sur les contaminants de l'environnement", 23-24 Elisabeth II, chapitre 72 (1974-1975).

159. Lettre à D. McBain, ministère de la Santé nationale et du Bien-être social, de M. Gilbert et S. Milad, RISCPT, Genève (28 avril 1982).

160. Lettre à D. McBain, ministère de la Santé nationale et du Bien-être social, de M. Gilbert et S. Milad, RISCPT, Genève (2 juin 1982).

161. Kobayashi, K., "Safety examination of existing chemicals - selection, testing, evaluation and regulation in Japan", dans Workshop on the Control of Existing Chemicals Under the Patronage of the Organization for Economic Co-operation and Development, tenu à Berlin (Ouest), 10-12 juin 1981.

162. Hygieniska Gränsvärden, Arbetarskyddsstyrelsens Författningssamling, AFS 1981:8, Stockholm, Suède (6 mai 1981).

ANNEXE

COMPAGNIES ET ORGANISATIONS APPROCHÉES

Canada Colour Ltd., Toronto (Ontario)

Dominion Colour Ltd., Toronto (Ontario)

Dow Chemical Canada Inc., Sarnia (Ontario)

Fischer Scientific Laboratories Ltd., Toronto (Ontario)

General Electric Company of Canada, Peterborough (Ontario)

General Motors of Canada, Oshawa (Ontario)

Harrison and Crossfield Ltd., Toronto (Ontario)

Koppers Chemical Company Inc., Bridgetown (Pennsylvanie)

Motor Vehicle Manufacturers Association, Toronto (Ontario)

Record Chemical Company, Montréal (Québec)

Society of Plastics Industries in Canada, Toronto (Ontario)

Sprague Electric Co., Mississauga (Ontario)

Westinghouse Canada, Renfrew (Ontario)